



INSTITUTO DE CIENCIA DE MATERIALES DE MADRID
CONSEJO SUPERIOR DE INVESTIGACIONES CIENTÍFICAS



VOLFRAMATOS Y MOLIBDATOS DESORDENADOS PARA MEDIOS LÁSER DE FEMTOSEGUNDOS

TESIS DOCTORAL

ALBERTO GARCÍA CORTÉS



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE MADRID
DEPARTAMENTO DE FÍSICA APLICADA
Madrid, junio 2008

INSTITUTO DE CIENCIA DE MATERIALES DE MADRID
CONSEJO SUPERIOR DE INVESTIGACIONES CIENTÍFICAS



Volframatos y molibdatos desordenados para medios láser de femtosegundos

ALBERTO GARCÍA CORTÉS

Memoria presentada para optar al título de
Doctor en Ciencias Físicas
por la UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE MADRID.
DEPARTAMENTO DE FÍSICA APLICADA
Madrid, junio 2008

Directora de tesis: M^a Concepción Cascales Sedano. Departamento de
Síntesis y Estructura de Óxidos, Instituto de Ciencia de Materiales de
Madrid, CSIC.

RESUMEN

El trabajo que se presenta en esta Memoria demuestra que los cristales tetragonales con desorden estructural $\text{NaT}(\text{XO}_4)_2$, $\text{T} = \text{La}^{3+}$, Y^{3+} , y Lu^{3+} , $\text{X} = \text{W}^{6+}$ y Mo^{6+} , dopados con Yb^{3+} , son capaces de proporcionar emisión láser en un rango amplio de longitudes de onda, con pulsos ultracortos < 100 femtosegundos (fs), mediante el bombeo con un diodo láser de InGaAs. Con vistas a la optimización de sus prestaciones como láseres de fs se ha estudiado la relación entre el desorden estructural proporcionado por el cristal, como origen del ensanchamiento espectral observado, y las características de la operación láser, en términos de rango de sintonía de la emisión láser y duración del pulso.

Los cristales $\text{Yb-NaT}(\text{XO}_4)_2$ crecidos con diversas concentraciones de Yb^{3+} , establecidas experimentalmente de forma precisa, se han caracterizado estructuralmente por técnicas de difracción de rayos X de monocristal. Sólo el grupo espacial tetragonal no centrosimétrico $\bar{I}4$ (Nº 82) es consistente con todas las reflexiones de Bragg hkl observadas. En estos cristales los cationes Na^+ , T^{3+} e Yb^{3+} comparten dos sitios no equivalentes $2b$ y $2d$, ambos con simetría puntual S_4 . T^{3+} e Yb^{3+} ocupan preferente uno de esos sitios, $2d$ en $\text{NaLa}(\text{WO}_4)_2$, y $2b$ en los restantes cristales. La mayor distorsión de la simetría $\bar{I}4$ con respecto a la del grupo espacial centrosimétrico $I4_1/a$ (Nº 88) la presenta $\text{NaLa}(\text{WO}_4)_2$. El análisis fenomenológico de los espectros polarizados de absorción óptica, fotoluminiscencia y excitación selectiva a 6 K de Yb^{3+} en $\text{NaT}(\text{XO}_4)_2$ y de Nd^{3+} en $\text{NaLa}(\text{WO}_4)_2$ proporciona la evidencia adicional de la existencia de esos dos sitios. La comparación con las simulaciones de los efectos del campo del cristal ha permitido determinar las secuencias individualizadas de los niveles Stark de la configuración del catión ópticamente activo en cada uno de los sitios, y por tanto la contribución de los mismos en el ancho de las bandas espectroscópicas, así como la representación irreducible asociada a cada nivel Stark observado. Los cristales también se han caracterizado con respecto a sus rangos de transparencia, índices de refracción y fonones ópticos principales. Mediante experimentos a temperatura ambiente se han determinado las secciones eficaces de absorción σ_{ABS} y emisión σ_{EMI} de Yb^{3+} en los cristales desordenados $\text{NaT}(\text{XO}_4)_2$. Los experimentos de demostración de emisión láser en continuo inicialmente se realizaron con bombeo de Ti-zafiro, determinándose la eficiencia y el rango de sintonía de la emisión láser de Yb^{3+} , para cada polarización en cada cristal. A la vista de las extensas curvas de sintonía obtenidas se empleó el régimen de anclaje pasivo de modos (*passive mode-locking*) en experimentos de generación de pulsos láser de fs. La compresión adicional de los pulsos realizada fuera de la cavidad permitió contemplar nuevas reducciones en la duración de los mismos. Posteriormente se demostró el potencial láser de estos cristales basados en Yb^{3+} en experimentos con bombeo directo de diodos láser semiconductores InGaAs. Adicionalmente, se realizaron experimentos de emisión láser en continuo de Nd^{3+} en $\text{NaLa}(\text{WO}_4)_2$, y en la prospección de su potencial como láser SRS se determinó la eficiencia de la dispersión Raman estimulada. La exploración de la no linealidad Kerr, como factor de relevancia en el diseño de sistemas para la generación de pulsos ultracortos se realizó en cristales desordenados seleccionados, puros y dopados con diversos lantánidos, mediante la medida del índice de refracción no lineal. Como primera aproximación a la preparación de *composites* láser $\text{Yb-NaT}(\text{WO}_4)_2/\text{NaT}(\text{WO}_4)_2$, se han determinado los tensores de expansión con la temperatura de cristales con $\text{T} = \text{Y}^{3+}$ y Lu^{3+} , puros y dopados con Yb^{3+} , y se ha propuesto un método para determinar las composiciones del sustrato inerte que suponen desajuste cero con la red del cristal inerte. Finalmente, y como alternativa a los anteriores cristales desordenados $\text{NaT}(\text{XO}_4)_2$, se investigó el potencial del triple molibdato $\text{Yb-Li}_3\text{Gd}_3\text{Ba}_2(\text{MoO}_4)_8$, también desordenado. Para ello se creció el cristal, se caracterizó por difracción de rayos X y espectroscopia óptica a 6 K, se determinaron sus secciones eficaces de absorción y emisión a temperatura ambiente, y se realizaron los correspondientes experimentos de demostración de emisión láser.

SUMARIO

Introducción	1
Capítulo 1. Fundamentos teóricos	19
1.1. Cálculo de los niveles de energía de los lantánidos	19
1.1.1. Interacciones del ion libre	21
1.1.2. Interacciones del campo del cristal	23
1.1.3. Diagramas de niveles de energía: Parametrización fenomenológica de los efectos del ion libre y del campo del cristal	28
1.1.4. Modelos semi-empíricos de cálculo de los parámetros del campo del cristal	31
1.1.4.1. Modelo electrostático de cargas puntuales (Point charge electrostatic model PCEM)	31
1.1.4.2. Modelo de solapamiento angular (Angular Overlap Model AOM)	32
1.1.4.3. Modelo de superposición (Superposition model SM)	32
1.1.4.4. Modelo de cargas efectivas (Effective charge model ECM)	32
1.1.4.5. Modelo de solapamiento sencillo (Simple Overlap Model SOM)	33
1.1.4.6. Modelo semi-empírico SOMPLUS incluyendo los ligandos de la segunda esfera de coordinación	36
1.2. Generación de pulsos láser ultracortos	36
1.2.1. Relación entre la duración del pulso y la anchura espectral	36
1.2.2. Modos longitudinales en la cavidad láser	40
1.2.3. Generación de pulsos láser ultracortos	41
1.2.3.1. Bloqueo activo de modos (active mode-locking)	43
1.2.3.1. Bloqueo pasivo de modos (pasive mode-locking)	45
1.3. Dispersión Raman espontánea y estimulada	48
Capítulo 2. Técnicas experimentales	51
2.1. Crecimiento cristalino	51
2.2. Análisis calorimétrico diferencial	58
2.3. Orientación, corte y pulido	60
2.4. Determinación de la estructura cristalina	62
2.5. Determinación de la evolución con la temperatura de los parámetros de red de los cristales $\text{NaT}_{1-x}\text{Yb}_x(\text{WO}_4)_2$, $T = \text{Y}^{3+}$, Lu^{3+}	64
2.6. Determinación de los parámetros de red de muestras policristalinas $\text{NaLu}_{1-x}\text{T}'_x(\text{WO}_4)_2$, $T' = \text{Y}^{3+}$, Gd^{3+} , La^{3+} , $0 \leq x \leq 0.25$	66
2.7. Medida del índice de refracción lineal	66
2.8. Caracterización espectroscópica	67
2.8.1. Absorción óptica	67
2.8.2. Medidas de fotoluminiscencia	71
2.10. Experimentos de generación de emisión láser	73
2.10.1. Emisión láser en continuo de Nd^{3+} en $\text{NaLa}(\text{WO}_4)_2$	73
2.10.2. Emisión láser sintonizable de Yb^{3+} en $\text{NaT}(\text{XO}_4)_2$	75
2.10.2.1. Oscilación láser con bombeo con láser de Ti-zafiro: Sintonía láser y generación de pulsos ultracortos	75
2.10.2.2. Oscilación láser con bombeo con diodo láser	77
2.11. Medida del índice de refracción no lineal	78

Capítulo 3. Caracterización de las matrices NaT(WO₄)₂ y efecto de la incorporación de Yb³⁺	81
3.1. Introducción	81
3.2. Caracterización estructural de los cristales NaT(WO ₄) ₂ , puros y dopados con Yb ³⁺	86
3.2.1. Caracterización estructural a temperatura ambiente de cristales NaT(WO ₄) ₂ , T = La ³⁺ , Y ³⁺ y Lu ³⁺ , puros y dopados con Yb ³⁺	86
3.2.2. Caracterización estructural de los cristales NaT(WO ₄) ₂ y NaT _{1-x} Yb _x (WO ₄) ₂ , T = Y ³⁺ , Lu ³⁺ , en el rango de temperatura 300-973 K	96
3.2.2.1. Tensor de expansión térmica de los cristales NaT(WO ₄) ₂ y NaT _{1-x} Yb _x (WO ₄) ₂ , T = Y ³⁺ , Lu ³⁺ , en el rango de temperatura 300-973 K	99
3.3. Caracterización óptica de las matrices NaT(WO ₄) ₂ , T = La ³⁺ , Gd ³⁺ , Y ³⁺ y Lu ³⁺	104
3.3.1. Rango de transparencia	104
3.3.2. Estudio de la indicatriz en los cristales NaT(WO ₄) ₂ , T = La ³⁺ , Gd ³⁺ , Y ³⁺ , Lu ³⁺	105
Capítulo 4. Espectroscopia óptica a 6 K de Yb³⁺ en los cristales dobles volframatos NaT(WO₄)₂, T = Bi³⁺, Y³⁺, Gd³⁺ y Lu³⁺	109
4.1. Introducción	109
4.2. Cálculo fenomenológico de los niveles de energía de Yb ³⁺ en los cristales NaT(WO ₄) ₂	115
4.3. Metodología de la determinación de la secuencia de niveles de energía de Yb ³⁺ y asignación de las representaciones irreducibles	117
4.4. Espectros de absorción óptica y fotoluminiscencia a 6 K de Yb ³⁺ en cristales NaT(WO ₄) ₂	118
4.5. Evaluación de la contribución de Yb ³⁺ al ancho de banda espectral a 6 K: Simulación de niveles de energía de Yb ³⁺ en los sitios 2b y 2d	121
Capítulo 5. Espectroscopia óptica a 6 K de Nd³⁺ e Yb³⁺ en el cristal láser NaLa(WO₄)₂	135
5.1. Introducción	135
5.2. Espectroscopia óptica a 6 K de Nd ³⁺ en NaLa(WO ₄) ₂	138
5.2.1. Espectroscopia de resolución de sitios de Nd ³⁺ en NaLa(WO ₄) ₂	138
5.2.2. Espectros de absorción óptica y fotoluminiscencia a 6 K de Nd ³⁺ en NaLa(WO ₄) ₂	146
5.3. Análisis del efecto del campo del cristal de Nd ³⁺ en NaLa(WO ₄) ₂	150
5.3.1. Parametrización fenomenológica de las interacciones del ion libre y del campo del cristal para un centro óptico promedio de Nd ³⁺ en NaLa(WO ₄) ₂	150
5.3.2. Evaluación de la contribución de los sitios 2b y 2d de Nd ³⁺ en la anchura de las bandas de los espectros ópticos	155
5.4. Espectroscopia óptica a 6 K de Yb ³⁺ en NaLa(WO ₄) ₂	161
5.3.1. Espectros de absorción óptica y fotoluminiscencia a 6 K de Yb ³⁺ en NaLa(WO ₄) ₂ : Resolución de sitios	161
5.3.1. Evaluación de la contribución de los sitios 2b y 2d de Yb ³⁺ en la anchura de las bandas de los espectros ópticos: simulación del efecto del campo del cristal en NaLa(WO ₄) ₂	164
Capítulo 6. Espectroscopia a 300 K y operación láser de Yb³⁺ y Nd³⁺ en los cristales con desorden estructural NaT(XO₄)₂, T = La³⁺, Gd³⁺, Y³⁺, Lu³⁺; X = W⁶⁺, Mo³⁺	169
6.1. Caracterización espectroscópica a 300 K del Yb ³⁺ en cristales NaT(XO ₄) ₂	171
6.2. Operación láser de Yb ³⁺ en los cristales desordenados NaT(WO ₄) ₂ , T = La ³⁺ , Y ³⁺ , Lu ³⁺ , y NaT(MoO ₄) ₂ , T = La ³⁺ , Y ³⁺	178
6.2.1. Operación láser mediante bombeo con láser de Ti-zafiro	179
6.2.1.1. Eficiencia de la operación láser	179
6.2.1.2. Rango de sintonía de la emisión láser	185
6.2.1.3. Generación de pulsos láser ultracortos	187

6.2.2. Operación láser con bombeo de láser de diodo. Generación de pulsos de fs	191
6.3. Potencial del cristal láser desordenado NaLa(WO ₄) ₂ en el desplazamiento de la longitud de onda de emisión por dispersión Raman estimulada	197
6.3.1. Introducción	197
6.3.2. Dispersión Raman espontánea y estimulada en NaLa(WO ₄) ₂	199
6.3.3. Caracterización espectroscópica a 300 K de Nd ³⁺ en NaLa(WO ₄) ₂	203
6.3.4. Operación láser en régimen continuo en 1.06 μm de Nd ³⁺ en NaLa(WO ₄) ₂	212
Capítulo 7. Determinación del índice de refracción no lineal en cristales desordenados de volfratos y molibdatos derivados de la sustitución de D²⁺ en DXO₄.....	215
7.1. Introducción. Bloqueo pasivo de modos por efecto Kerr.....	215
7.2. Fundamentos teóricos del cálculo del índice de refracción no lineal.....	221
7.3. Resultados y Discusión	224
Capítulo 8. Operación láser de Yb³⁺ en el cristal desordenado Li₃Gd₃Ba₂(MoO₄)₈ ...	231
8.1. Aproximación metodológica para seleccionar un cristal capaz de proporcionar amplio rango de sintonía en la emisión láser de Yb ³⁺	232
8.2. Síntesis y crecimiento de cristales de Yb-Li ₃ Gd ₃ Ba ₂ (MoO ₄) ₈	237
8.3. Estructura cristalina de Yb-Li ₃ Gd ₃ Ba ₂ (MoO ₄) ₈	244
8.4. Espectroscopia óptica a 6 K de Yb ³⁺ en el cristal Li ₃ Gd ₃ Ba ₂ (MoO ₄) ₈	250
8.5. Propiedades de emisión óptica a temperatura ambiente de Yb ³⁺ en Li ₃ Gd ₃ Ba ₂ (MoO ₄) ₈	253
8.6. Caracterización de la emisión láser de Yb ³⁺ en el cristal desordenado Li ₃ Gd ₃ Ba ₂ (MoO ₄) ₈	257
8.6.1. Eficiencia de la operación láser en continuo	257
8.6.2. Rango de sintonía de la emisión láser	259
8.6.3. Defecto cuántico de la emisión láser.....	259
Capítulo 9. Discusión	261
Conclusiones	283

Introducción

Las primeras demostraciones de láseres con pulsos ultracortos, en el rango de los picosegundos, se iniciaron ya seis años después¹ del primer experimento de Maiman. Desde entonces la investigación en el ámbito de la generación de pulsos láser ultracortos ha progresado de forma rápida y continuada, impulsada fundamentalmente por las muy numerosas y variadas aplicaciones que se benefician de la disponibilidad de tales pulsos.^{2,3} Los láseres ultrarrápidos, de femtosegundos ($1 \text{ fs} = 10^{-15} \text{ s}$), suponen resoluciones temporales que permiten la observación directa de sistemas con movimiento

¹ A. J. DeMaria, D. A. Stetser, H. Heynau, *Appl. Phys. Lett.* **8**, 174 (1966).

² *Femtosecond Technology-From Basic Research to Application Prospects*: Femtosecond technology from basic research to application prospects T. Kamiya, F. Saito, O. Wada, H. Yajima, Springer Series in Photonics, **2**, Berlin (1999).

³ U. Keller, *Nature*, **424**, 831 (2003).

muy rápido, como moléculas o electrones, pudiéndose medir procesos tales como la relajación de portadores de carga en semiconductores,⁴ o la dinámica de disociación de moléculas y de complejas reacciones químicas, estudios estos últimos que supusieron el premio Nobel de Química en 1999 (A.H. Zewail),^{5,6} y el desarrollo ulterior de la femtoquímica. Sus altas velocidades de repetición pueden utilizarse en sistemas de telecomunicación de gran capacidad.^{2,7} La amplia banda espectral asociada con los pulsos ultracortos constituye la base de su uso en diagnóstico médico,⁸ en técnicas tales como la tomografía de coherencia óptica,⁹ una forma no invasiva de efectuar biopsias en tumores de mama o cerebrales.¹⁰ La ancha banda de frecuencia también se ha utilizado en metrología óptica de alta precisión.¹¹ La extrema concentración de energía en los pulsos de fs puede utilizarse en procesamiento y microestructuración de materiales inorgánicos (ablación fría), creándose estructuras mucho más finas en ausencia de la interacción térmica o acústica causada por pulsos de mayor duración,^{12,13} así como en la vaporización de tejidos biológicos.¹⁴ En cirugía los equipos basados en láseres de femtosegundos proporcionan mayor precisión,¹⁵ utilizándose en la extirpación de tumores,¹⁶ o en cirugía ocular,¹⁷ con menor daño en los tejidos adyacentes que con los láseres de ns.

En el desarrollo histórico de los láseres de pulsos ultracortos las décadas de los años 70 y 80 corresponden al uso de láseres de colorante en medios líquidos,¹⁸ con reducción en la duración del pulso hasta los 27 fs¹⁹ a mediados de los 80, con una potencia de ~ 10 mW, que mediante compresión se redujo hasta 6 fs.²⁰

Transcurrió casi otra década hasta que se mejoraron los resultados anteriores con el láser de Ti-zafiro. La popularización de los sistemas láser ultrarrápidos se produjo, en

⁴ J. Shah, J. *Ultrafast spectroscopy of semiconductors and semiconductor nanostructures*: Springer-Verlag, Berlin (1996).

⁵ A. H. Zewail, *J. Phys. Chem.* **100**, 12701 (1996).

⁶ A. H. Zewail, *J. Phys. Chem. A* **104**, 5660 (2000).

⁷ L. F. Mollenauer, P. V. Mamyshev, J. Gripp, M. J. Neubelt, N. Mamysheva, L. Gruner-Nielsen, T. Veng, *Opt. Lett.* **25**, 704 (2000).

⁸ G. J. Tearney et al., *Science* **277**, 2037 (1997).

⁹ D. Huang et al., *Science* **254**, 1178 (1991).

¹⁰ H. Hogan, *Biophotonics International* **8**, 51(2001).

¹¹ T. Udem, R. Holzwarth, T. W. Hänsch, *Nature* **416**, 233 (2002).

¹² X. Liu, D. Du, G. Mourou, *IEEE J. Quantum Electr.* **33**, 1706 (1997).

¹³ S. Nolte et al., *J. Opt. Soc. Am. B* **14**, 2716 (1997).

¹⁴ T. Bach, T. Herrmann, R. Ganzer, A. Gross, *Eur. Urolg, Supl* **6**, 137 (2007).

¹⁵ T. Juhasz et al., *Optics & Photonics News, Jan*, 24 (2002).

¹⁶ D. X. Hammer et al., *IEEEQ, J. Quantum Electron.* **32**, 670 (1996).

¹⁷ F. H. Loesel et al., *IEEEQ, J. Quantum Electron.* **32**, 1717 (1996).

¹⁸ R. L. Fork, B. I. Greene and C.V. Shank *Appl. Physics Lett.* **38**, 671 (1981).

¹⁹ J. A. Valdmanis and R. L. Fork, *IEEE J. Quantum Electron.* **22**, 112 (1986).

²⁰ R. L. Fork, C.H.B. Cruz, P. C. Becker and C.V. Shank, *Opt. Lett.* **12**, 483 (1987).

efecto, como consecuencia de la introducción^{21,22,23} y desarrollo de los láseres de Ti-zafiro (Ti^{3+} en Al_2O_3 , en adelante Ti-za). La Figura i presenta la evolución histórica en la generación de pulsos láser ultracortos.

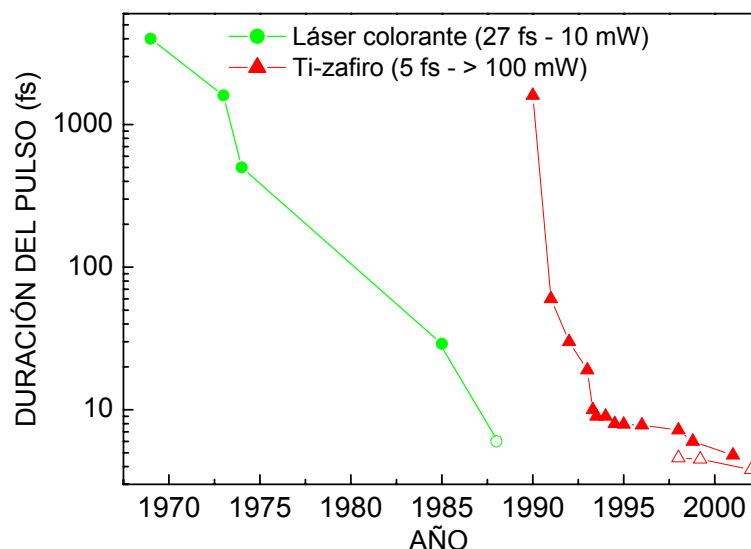


Figura i. Desarrollo histórico en la generación de pulsos ultracortos hasta los primeros años de este siglo. Los círculos verdes corresponden a los láseres de colorante, que dominaron la generación de pulsos ultracortos hasta finales de los 80. Los triángulos rojos corresponden a sistemas con láseres de Ti-za. Los símbolos llenos se refieren a resultados obtenidos directamente con el láser, y los huecos a los alcanzados con compresión externa.

El Ti^{3+} que sustituye al Al^{3+} en la estructura del zafiro tiene un radio iónico bastante mayor que este último, lo que produce una distorsión local importante alrededor del sitio que ocupa en la red cristalina, y un campo del cristal muy intenso. Esto significa que la banda de absorción es muy ancha en la zona azul-verde del espectro. Además, los modos vibracionales de la matriz están fuertemente acoplados con los estados fundamental y excitado del Ti^{3+} , lo que induce un ensanchamiento homogéneo de las bandas espectrales muy amplio, de algunos cientos de nm. La banda de ganancia de este cristal es extremadamente ancha, permitiendo la generación de pulsos ultracortos, de hasta 5 fs, mediante anclaje o bloqueo de modos en combinación con el efecto de no linealidad Kerr,^{24,25,26} con potencias medias de hasta 200 mW.²⁵ Su sintonizabilidad se

²¹ P. F. Moulton, *J. Opt. Soc. Am. B* **3**, 125 (1986).

²² P. Albers, E. Stark and G. Huber, *Opt. Soc. Am. B* **3**, 134 (1986).

²³ A. Sanchez, R. E. Fahey, A. J. Strauss, and R. L. Aggarwal, *Opt. Lett.* **11**, 363 (1986).

²⁴ D. H. Sutter, G. Steinmeyer, L. Gallmann, N. Matuschek, F. Morier-Genoud, U. Keller, V. Scheuer, G. Angelow and T. Tschudi, *Opt. Lett.* **24**, 631 (1999).

²⁵ U. Morgner, F. X. Kärtner, S. H. Cho, Y. Chen, H. A. Haus, J. G. Fujimoto, E. P. Ippen, V. Scheuer, G. Angelow and T. Tschudi, *Opt. Lett.* **24**, 411 (1999).

extiende en el rango de longitudes de onda desde 650 a 1100 nm, con la máxima eficiencia en ~ 800 nm. Otra ventaja de este cristal es su excelente conductividad térmica.

Este láser tiene, sin embargo, algunos inconvenientes que suponen una limitación en sus aplicaciones fuera de los laboratorios de investigación. Entre estos cabe citar el anteriormente citado rango de longitud de onda de emisión, que no se ajusta a la ventana de longitudes de onda de las telecomunicaciones ópticas, la exigencia de caros láseres de alta potencia para el bombeo en la región visible, y su relativamente baja eficiencia de operación. Además, en general, los sistemas láser Ti:sa son grandes y requieren enfriamiento activo. La eficiencia de tales sistemas ha mejorado mucho con la introducción de láseres de estado sólido (LES, definidos como láseres de iones ópticamente activos en matrices sólidas) para su bombeo, pero dado que aún no ha sido posible desarrollar láseres de diodo semiconductores (LDS), mucho más asequibles, para el bombeo directo del Ti:sa, los inconvenientes antes mencionados constituyen barreras significativas en la aplicación generalizada del Ti:sa como láser de femtosegundos comercialmente asequible.

El inicio de una nueva era en el desarrollo de los láseres con pulsos ultracortos se produjo cuando el bombeo con los LDS se hizo realmente posible. La madurez en la aplicación de los LDS de alta potencia también requirió un largo periodo de tiempo.^{27,28} Los primeros de tales LDS fueron los láseres de GaAs/GaAlAs, con emisión en ~ 800 nm, coincidiendo afortunadamente con líneas de absorción del láser de Nd:YAG.²⁹ Después, los sucesivos LDS de alta potencia fueron cubriendo cada vez más longitudes de onda, de forma que una amplia variedad de LES pudo ya tener bombeo directo con ellos. En definitiva, estos sistemas híbridos donde los LES son bombeados por LDS llevan aparejadas las ventajas inherentes a los últimos, como la mayor compacidad, fiabilidad y economía, a las específicas de los LES, en términos de diversidad en la longitud de onda de emisión, posibilidad de acumular efectos no lineales en el medio de ganancia, mayor estabilidad térmica que la de los LDS, capacidad de alcanzar mayores potencias de emisión, y generalmente la mejor calidad de haz que poseen.

En el ámbito de los sistemas mixtos LES-LDS para la generación de pulsos láser ultracortos y como alternativa al láser de Ti:sa, cabe pensar en otros metales de transición

²⁶ R. Ell, U. Morgner, F. X. Kartner, J. G. Fujimoto, E. P. Ippen, V. Scheuer, G. Angelow, T. Tschudi, M. J. Lederer, A. Boiko and B. Luther-Davies, *Opt Lett.* **26**(6), 373 (2001).

²⁷ D. R. Scifres, R. D. Burnham, W. Streifer, *Appl. Phys. Lett.* **33**, 1015 (1978).

²⁸ J.G. Endriz, M. Vakili, G.S. Browder, M. DeVito, J.M. Haden, G.L. Harnagel, W.E. Plano, M. Sakamoto, D. F. Welch, S. Willing, D. P. Worland, H. C. Yao, *IEEE J. Quantum. Electron.* **QE-28** 952 (1992).

²⁹ B. Zhou, T. J. Kane, G. J. Dixon and R. L. Byer, *Opt. Lett.* **10**, 62 (1985).

3d, que ofrecen la posibilidad de operar como cationes activos láser, y que pueden bombearse con los LDS actualmente disponibles, por ejemplo V^{2+} , $Cr^{2+,4+}$, Co^{2+} y Ni^{2+} . También ellos proporcionan ensanchamientos de carácter vibrónico de centenares de nm.³⁰ Su estudio se ha visto, sin embargo, limitado porque en la mayor parte de los casos requieren enfriamiento.

La implementación de los anteriores metales de transición en matrices vítreas como LES alternativos a los anteriores sólo supone una ventaja muy marginal en lo que a ensanchamiento de banda de refiere. La desventaja obvia es que el rendimiento cuántico de la luminiscencia de los iones activos es muy bajo. Su uso práctico también está impedido por la mala conductividad térmica de los vidrios, de tal forma que no soportan ni las grandes potencias de bombeo ni las elevadas intensidades ópticas de pico asociadas a los pulsos de fs. Su escalado como láseres de potencia no es por tanto factible.

El uso de LDS como fuentes de bombeo ha impulsado la utilización de LES dopados con otros cationes con fuerte absorción en las regiones de 975 nm y 805 nm, donde existen LDS comerciales de potencia con larga vida de uso, InGaAs y AlGaAs, respectivamente, a precios asequibles. En este contexto se han desarrollado los láseres dopados con lantánidos trivalentes, de Yb^{3+} (con emisión en 1.05 μm), con bombeo en 980 nm, y de Tm^{3+} (con emisión en 1.95 μm) con bombeo en 805 nm, que constituyen una alternativa a los LES más clásicos dopados con Nd^{3+} y Ho^{3+} respectivamente, en los mismos rangos de emisión.

Los espectros ópticos de los cationes trivalentes de los lantánidos (configuraciones $4f^N$) se originan a partir de los orbitales $4f$ internos y parcialmente ocupados, que están muy apantallados por los $5s^2$ y $5p^6$, que están completos y son mucho más externos. Como el acoplamiento electrón-fonón es débil, los niveles de energía de las configuraciones $4f^N$ son significativamente más estrechos que los de los elementos de transición, del orden de 1 nm. En compensación, las secciones eficaces de absorción y emisión son mucho más elevadas, con mayores tiempos de vida media del nivel láser superior, con resultado de umbrales láser inferiores, eficiencias y potencias de salida superiores. El incremento en la anchura de las bandas espectrales del LES, tal como requiere la generación de pulsos de fs, supone cierta estrategia en la elección de combinaciones adecuadas del catión activo láser y matriz cristalina en la que éste se incorpora. Desde este punto de vista, los cationes $4f^N$ con acoplamiento electrón-fonón

³⁰ P. Schwendimann, E. Sigmund and K. Zeile, *Phys. Rev. A* **37**, 3018 (1988).

más intenso son precisamente Yb^{3+} y Tm^{3+} , que proporcionan los mayores ensanchamientos espectrales homogéneos. Estos dos iones láser funcionan en régimen de casi-tres niveles, de manera que a temperatura ambiente el nivel energéticamente inferior de la transición de emisión láser está parcialmente poblado. Para minimizar esta población electrónica y optimizar el funcionamiento láser disminuyendo el umbral de emisión, se requiere la elección de matrices con campos del cristal grandes, capaces de producir desdoblamientos energéticos importantes del multiplete fundamental.

Cuando se considera el catión láser Yb^{3+} , además de los factores ya indicados relativos al excelente ajuste de sus bandas de absorción con la emisión del LDS de InGaAs e intensa interacción con las vibraciones de la red cristalina, su sencilla configuración electrónica consistente en sólo dos estados, el fundamental $^2F_{7/2}$ y el excitado $^2F_{5/2}$, implica la ventaja adicional de la ausencia de procesos parasitarios, como la absorción de estados excitados, relajación cruzada y *up-conversion*. La pequeña diferencia energética entre el fotón de bombeo y el fotón láser emitido (desplazamiento Stokes) significa un defecto cuántico muy reducido, y paralelamente conduce a la baja carga térmica a la red cristalina, incluso para elevadas potencias de salida. En comparación, los LES dopados con Nd^{3+} , que pueden ser bombeados por LDS de AlGaAs en 805 nm para el mismo rango de emisión láser, $\sim 1.06 \mu\text{m}$, presentan defecto cuántico de $\approx 0.37 \text{ eV}$, que se transfiere a la red en forma de calor. La Figura ii muestra la comparación de los esquemas de niveles implicados en las transiciones de absorción y emisión láser en $\sim 1 \mu\text{m}$ en LES basados en Nd^{3+} e Yb^{3+} . La minimización de esta pérdida energética que supone el dopado con Yb^{3+} hace mucho más factible el escalado en potencia de los sistemas LES basados en este último catión.

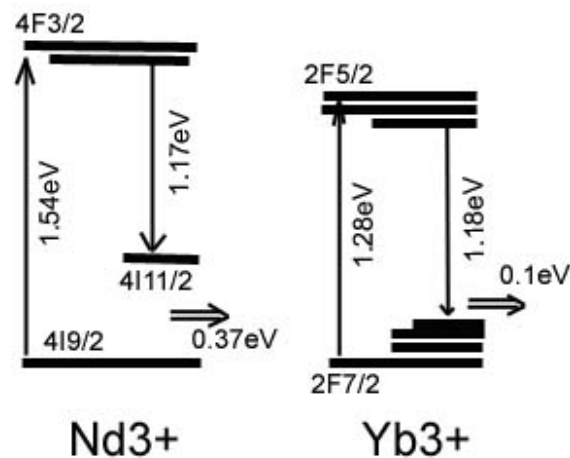


Figura ii. Esquema de niveles implicados en las transiciones de absorción y emisión de LES basados en Nd^{3+} e Yb^{3+} . La flecha \Rightarrow indica el defecto cuántico en cada caso.

Ciertas características estructurales del medio cristalino en el que el Yb^{3+} se incorpora pueden procurar un ensanchamiento adicional de las bandas espectrales del LES: i) la existencia de más de un sitio cristalográfico que aloje Yb^{3+} , que proporcionará la aparición de las correspondientes respuestas ópticas. ii) el desorden estructural del medio cristalino, identificando como tal la coexistencia de una amplia variedad de distribuciones catiónicas alrededor de los cationes Yb^{3+} , tal como se deriva de la ocupación simultánea de un mismo sitio cristalino por Yb^{3+} y por otros cationes. La naturaleza desordenada de la matriz cristalina supone la existencia de múltiples campos cristalinos para Yb^{3+} , ligeramente diferentes entre sí. Este segundo efecto, superpuesto al primero, asegura que las contribuciones de los cationes Yb^{3+} no aparezcan individualizadas sino adecuadamente solapadas, manteniéndose un espectro pseudo-continuo entre las transiciones correspondientes a las diversas componentes Stark del Yb^{3+} en el cristal. Este ensanchamiento inhomogéneo de las bandas espectrales se observa incluso a temperaturas de helio líquido.

Aunque los vidrios ofrecen gran desorden local, presentan mala conductividad térmica y bajas secciones eficaces de emisión ($< 0.1 \times 10^{-20} \text{ cm}^2$), que los hacen incompatibles con potencias medias elevadas. Además, la incorporación de los lantánidos se ve limitada por la tendencia a la desvitrificación. Por esta razón han de explorarse diferentes familias de cristales capaces de proporcionar mecanismos estructurales de desorden, que induzcan distribuciones amplias de campos cristalinos sobre el ión activo láser, y aumenten de este modo el ancho espectral. La literatura sobre materiales láser recoge una amplia variedad de cristales con estas características.³¹

Recientemente se han demostrado pulsos láser con duración inferior a 120 fs con cristales fluoruros³² y óxidos dopados con Yb^{3+} . Entre estos últimos se incluyen fundamentalmente vanadatos, boratos y dobles volframatos (se indica duración del pulso, potencia de salida y tipo de bombeo, con láser de Ti-za o con LDS, en cada caso), que son:

³¹ A. A. Kaminskii, *Crystalline lasers: Physical Processes and Operating Schemes*: CRC Press, Boca Raton FL (1996).

³² A. Lucca, G. Debourg, M. Jacquemet, F. Druon, F. Balembois, P. Georges, P. Camy, J. L. Doualan and R. Moncorgé, *Opt. Lett.* **29**, 16 (2004).

- i) *Cristales ordenados con un único sitio cristalográfico para Yb^{3+}* , tales como LuVO_4 (58 fs, 85 mW, Ti-za),³³ YVO_4 (61 fs, 54 mW, LDS),³⁴ $\text{LaSc}_3(\text{BO}_3)_4$ (58 fs, 73 mW, Ti-za y 67 fs, 39 mW, LDS),³⁵ $\text{Sr}_3\text{Y}(\text{BO}_3)_3$ (69 fs, 80 mW y 86 fs, 300 mW, DL),³⁶ $\text{KY}(\text{WO}_4)_2$ (simetría monoclinica, 71 fs, 120 mW, LDS; 120 fs, 227 mW, DLS),^{37,38} $\text{KLu}(\text{WO}_4)_2$ (simetría monoclinica, 81 fs, 70 mW, Ti-za, y 117 fs, 23 mW, LDS),³⁹ y $\text{KGd}(\text{WO}_4)_2$ (simetría monoclinica) (100 fs, 126 mW, LDS).⁴⁰
- ii) *Cristales desordenados, con multiples entornos para Yb^{3+}* , como CaGdAlO_4 (47 fs, 38 mW, LDS),⁴¹ y (68 fs, 520 mW, LDS),⁴² $\text{SrY}_4(\text{SiO}_4)_3\text{O}$ (70 fs, 156 mW y 110 fs, 420 mW, LDS),⁴³ $\text{Ca}_4\text{GdO}(\text{BO}_3)_3$ (90 fs, 40 mW, LDS),⁴⁴ y $\text{Gd}_{0.64}\text{Y}_{0.36}\text{VO}_4$ (100 fs, 120 mW, LDS).⁴⁵

La Figura iii presenta un resumen del panorama actual de los láseres de fs basados en materiales cristalinos dopados con Yb^{3+} . Se ha representado la potencia media de salida frente a la duración del pulso, que se deriva de asumir normalmente una forma del tipo secante hiperbólica (sech^2). Independientemente de la fuente utilizada en el bombeo, los pulsos más cortos se han obtenido con cristales con desorden estructural.

³³ S. Rivier, X. Mateos, J. Liu, V. Petrov, U. Griebner, M. Zorn, M. Weyers, H. Zhang, J. Wang and M. Jiang, *Opt. Express* **14**(24), 11668 (2006).

³⁴ A. A. Lagatsky, A. R. Sarmani, C. T. A. Brown, W. Sibbett, V. E. Kisel, A. G. Selivanov, I. A. Denisov, A. E. Troshin, K. V. Yumashev, N. V. Kuleshov, V. N. Matrosov, T. A. Matrosova and M. I. Kupchenko, *Opt. Lett.* **30**(23), 3234 (2005).

³⁵ S. Rivier, A. Schmidt, C. Kränkel, R. Peters, K. Petermann, G. Huber, M. Zorn, M. Weyers, A. Klehr, G. Erbert, V. Petrov and U. Griebner, *Opt. Express* **15**(23), 15539 (2007).

³⁶ F. Druon, S. Chénais, P. Raybaut, F. Balembois, P. Georges, R. Gaumé, G. Aka, B. Viana, D. Vivien, J. P. Chambaret, S. Mohr and D. Kopf, *Appl. Phys. B* **74** (Suppl), S201 (2002).

³⁷ H. Liu, J. Nees and G. Mourou, *Opt. Lett.* **26**, 1723 (2001).

³⁸ A. A. Lagatski, C. T. A. Brown and W. Sibbett, *Opt Express* **12**, 3928 (2004).

³⁹ U. Griebner, S. Rivier, V. Petrov, M. Zorn, G. Erbert, M. Weyers, X. Mateos, M. Aguiló, J. Massons and F. Díaz, *Opt. Express* **13**(9), 3465 (2005).

⁴⁰ G. Paunescu, J. Hein and R. Sauerbrey, *Appl. Phys. B* **79**(5), 555 (2004).

⁴¹ Y. Zaouter, J. Didierjean, F. Balembois, G. L. Leclin, F. Druon, P. Georges, J. Petit, P. Goldner and B. Viana, *Opt. Lett.* **31**(1), 119 (2006).

⁴² J. Boudeile, F. Druon, M. Hanna, P. Georges, Y. Zaouter, E. Cormier, J. Petit, P. Goldner and B. Viana, *Opt. Lett.* **32**(14), 1962 (2007).

⁴³ F. Druon, F. Balembois and P. Georges, *Opt. Express* **12**(20), 5005 (2004).

⁴⁴ F. Druon, F. Balembois, P. Georges, A. Brun, A. Courjaud, C. Hönninger, F. Salin, A. Aron, F. Mougél, G. Aka and D. Vivien, *Opt. Lett.* **25**(6), 423 (2000).

⁴⁵ V. E. Kisel, N. A. Tolstik, A. E. Troshin, N. V. Kuleshov, V. N. Matrosov, T. A. Matrosova, M. I. Kupchenko, F. Brunner, R. Paschotta, F. Morier-Genoud and U. Keller, *Appl. Phys. B* **85**(4), 581 (2006).

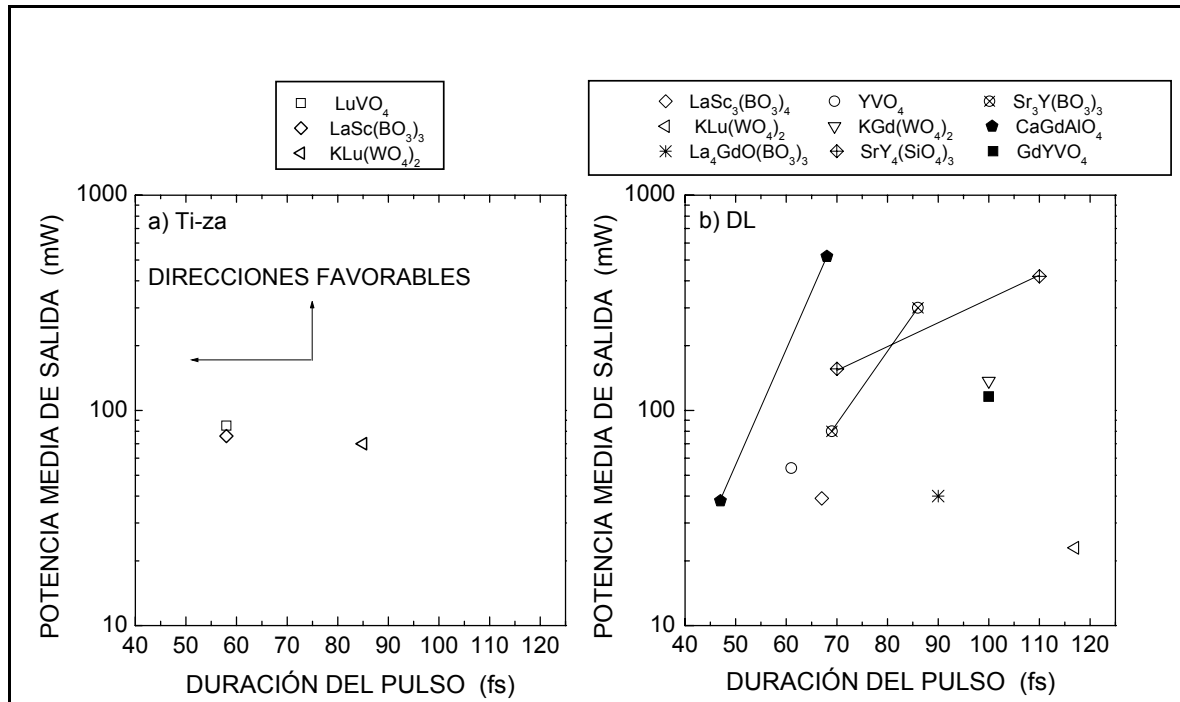


Figura iii. Potencia media de salida frente a la duración del pulso en el régimen < 120 fs en láseres basados en Yb^{3+} mediante técnicas de bloqueo de modos, en cristales ordenados (símbolos vacíos) y en cristales desordenados (símbolos llenos), a la izquierda con bombeo de Ti-za, y a la derecha con bombeo de láser diodo semiconductor.

Uno de los cristales antes mencionados, el doble volframato $\text{KGd}(\text{WO}_4)_2$ dopado con Nd^{3+} , ha recibido una atención muy considerable durante la última década del último siglo.^{46,47,48,49,50,51,52,53,54,55,56,57,58,59,60,61,62} Ha sido, sin embargo, en los últimos cinco años cuando se ha asistido a un aumento espectacular del conocimiento en este tipo de cristales, en general $\text{KT}(\text{WO}_4)_2$, con $\text{T} = \text{Y}^{3+}$, Gd^{3+} y Lu^{3+} , cuyas prestaciones como LES

⁴⁶ V. Kushawaha, A. Banerjee, L. Major, *Appl. Phys B* **56**, 239 (1993).

⁴⁷ V. Kushawaha, A. Michael, L. Major, *Appl. Phys B* **58**, 533 (1994).

⁴⁸ C. J. Flood, D. R. Walker, H. M. van Driel, *Appl. Phys. B* **60**, 309 (1995).

⁴⁹ V. V. Grabovsky, V. I. Prokhorenko, D. Ya. Yatskiv, *Opt. Eng.* **34**, 1016 (1995).

⁵⁰ V. S. Gulev, S. L. Mikerin, V. D. Ugozhayev, A. A. Pavlyuk, V. F. Nesterenko, *SPIE*, **2713**, 135 (1996).

⁵¹ V. Kushawaha, Y. Yan, Y. Chen, *Appl. Phys B* **62**, 533 (1996).

⁵² Y. Chen, L. Major and V. Kushawaka, *Appl. Opt.* **35**, 3203 (1996).

⁵³ A. A. Kaminskii, S. N. Bagaev, L. Li, F. A. Kuznetsov, A. A. Pavlyuk, *Quantum Electron+*, **26**, 1 (1996).

⁵⁴ O. Musset, J. P. Boquillon, *Appl. Phys. B* **65**, 13 (1997).

⁵⁵ P. Karlitschek, G. Hillrichs, *Appl. Phys B* **64**, 21 (1997).

⁵⁶ O. Musset, J. P. Boquillon, *OSA TOPS* **10 Advanced Solid State Lasers**, 300 (1997).

⁵⁷ O. Musset, J. P. Boquillon, *Appl. Phys B* **64**, 503 (1997).

⁵⁸ A. A. Demidovich, A. P. Shkadarevich, M. B. Danailov, P. Apai, T. Gasmi, V. P. Gribkovskii, A. N. Kuzmin, G. I. Ryabtsev, L. E. Batay, *Appl. Phys B* **67**, 11 (1998).

⁵⁹ O. Musset, J. P. Boquillon, M. Boucher, *Appl. Phys B* **69**, 35 (1999).

⁶⁰ A. Major, N. Langford, T. Graf, D. Burns, A. I. Ferguson, *Opt. Lett.* **27**, 1478 (2002).

⁶¹ A. Major, N. Langford, T. Graf, A. I. Ferguson, *Appl. Phys. B* **75**, 467 (2002).

⁶² V. G. Savitski, A. M. Malyarevich, K. V. Yumashev, B. D. Sinclair, A. A. Lipovskii, *Appl. Phys. B* **76**, 253 (2003).

(cristales en volumen y también *composites* epitaxiales), basados principalmente en Yb^{3+} y Tm^{3+} , y adicionalmente como materiales ópticos no lineales y en enfriamiento óptico,⁶³ están en la actualidad ampliamente reconocidas por toda la comunidad científica en este campo. Entre los resultados más relevantes cabe señalar la demostración de altas potencias medias ($> 12 \text{ W}$) en régimen continuo y bombeo con LDS, con eficiencias $> 70\%$ con respecto a la potencia de bombeo incidente en $\text{Yb-KY}(\text{WO}_4)_2$ e $\text{Yb-KLu}(\text{WO}_4)_2$, y la preparación de *composites* (epitaxiales y por unión química) de $\text{Yb-KY}(\text{WO}_4)_2/\text{KY}(\text{WO}_4)_2$ e $\text{Yb-KLu}(\text{WO}_4)_2/\text{KLu}(\text{WO}_4)_2$ para desarrollos de láseres *microchip* y en guía de onda, además de la ya indicada obtención de pulsos láser de duración inferior a los 100 fs para la emisión en $1 \mu\text{m}$ con $\text{Yb-KY}(\text{WO}_4)_2$ e $\text{Yb-KLu}(\text{WO}_4)_2$. Se trata de cristales con simetría monoclinica del grupo espacial (GE) $C2/c$, donde el Yb^{3+} ocupa una posición cristalográfica de un único tipo, y por tanto con orden estructural. Estos cristales biaxiales están caracterizados por una elevada anisotropía en sus propiedades ópticas y espectroscópicas, con secciones eficaces de emisión elevadas ($\approx 3 \times 10^{-20} \text{ cm}^2$).

Estas fases monoclinicas de dobles volframatos con composición $\text{KT}(\text{WO}_4)_2$ constituyen, sin embargo, sólo un grupo dentro de una familia mucho más extensa de materiales con fórmula general $\text{AT}(\text{XO}_4)_2$, donde A es un catión monovalente –típicamente un catión alcalino, pero también Ag^+ –, T es un catión trivalente – In^{3+} , Bi^{3+} y cationes trivalentes de las tierras raras–, y X es W^{6+} o Mo^{6+} . En la formulación más general todos estos dobles volframatos y dobles molibdatos se derivan de la sustitución completa de D^{2+} en DXO_4 por un par de cationes, uno monovalente y el otro trivalente. De hecho, los volframatos y molibdatos simples con la anterior estequiometría fueron introducidos como matrices láser de manera casi inmediata al trabajo de Maiman. En 1962 ya se reportó emisión estimulada del Nd^{3+} en cristales DXO_4 , $\text{D}^{2+} = \text{Sr}$, Pb o Ca , y $\text{X} = \text{Mo}$ o W ,^{64,65} y más tarde, en 1964, se observó la oscilación láser del Nd^{3+} a 77 K en un volframato doble, $\text{Na}_{0.5}\text{Gd}_{0.5}\text{WO}_4 [\equiv 0.5[\text{NaGd}(\text{WO}_4)_2]]$.⁶⁶

A pesar de las demostraciones iniciales de emisión estimulada, este tipo de cristales no consiguió atraer mayor interés como matrices láser debido a que los sistemas de bombeo de la época utilizaban lámparas pulsadas de gases nobles, principalmente de

⁶³Véanse las referencias que se incluyen en www.dt-crys.net: Project STREP NMP3-CT-2003-505580, DT-CRYS: *Double Tungstate Crystals: Synthesis, Characterization and Applications*.

⁶⁴L. F. Johnson, R. R. Soden, *J. Appl. Phys.* **33**, 757 (1962).

⁶⁵L. F. Johnson, G. D. Boyd, K. Nassau, R. R. Soden, *Phys. Rev.* **126**, 1406 (1962).

⁶⁶G. E. Peterson, P. M. Bridenbaugh, *Appl. Phys. Lett.* **4**, 173 (1964).

Xe, cuya emisión en la región 300-400 nm solapa fuertemente con el borde de absorción interbanda de estos cristales, calentándolos e incluso dando lugar a centros de color. Dado que la conductividad térmica de los dobles volfratos y molibdatos es $\approx 2.5-4 \text{ WK}^{-1}\text{m}^{-1}$ frente a $\approx 13 \text{ WK}^{-1}\text{m}^{-1}$ en YAG,⁶⁷ y que los valores de expansión térmica y deriva térmica del índice de refracción son similares, el calentamiento en los dobles volfratos y molibdatos produce un efecto de lente térmica más acusado que en otras matrices láser más comunes, por ejemplo el YAG. Probablemente estas fueron las razones del olvido de los cristales de dobles volfratos y molibdatos en el ámbito científico de los países del oeste (USA, Europa del oeste y sus áreas de influencia geopolíticas).

Sin embargo en la URSS se produjo una actividad muy importante relativa a estudios cristalográficos de toda esta familia de compuestos, que se prolongó desde finales de los años 60 y durante la siguiente década. Los numerosos trabajos de Kletsov y colaboradores, principalmente, con materiales preparados como polvo policristalino,⁶⁸ como pequeños cristales obtenidos mediante crecimiento hidrotermal^{69,70,71} o por nucleación espontánea a partir de fundidos⁷² y flujos,⁷³ pusieron de manifiesto que el polimorfismo es una característica cristalográfica relevante de los dobles volfratos y molibdatos con estequiometría $\text{AT}(\text{XO}_4)_2$, con fases cuyas simetrías van desde la tetragonal centrosimétrica $I4_1/a$ (Nº 88) de la propia *scheelita* CaWO_4 , a monoclinicas, como las composiciones basadas en $\text{A} = \text{K}^+$, e incluso triclinicas. Los resultados de éstos y otros autores fueron recopilados por Tzunov,⁷⁴ en una revisión sólo disponible en ruso.

Las características cristalográficas de estos compuestos permiten agruparlos en series donde la relación de radios iónicos entre el metal alcalino y el catión trivalente controla en cierta medida la secuencia de fases cristalinas con diferentes estructuras. Generalmente la solidificación desde el fundido da lugar a la fase tetragonal centrosimétrica $I4_1/a$ con una única posición de simetría S_4 ocupada de manera aleatoria por el metal alcalino y el ion trivalente. Dependiendo del material y del ritmo de enfriamiento se han observado dos tipos de transiciones de fase: i) Si el enfriamiento es lento generalmente se observa una transformación parcial a estructuras con simetría

⁶⁷ T. Graf, J. E. Balmer, *Opt. Eng.* **34**, 2349 (1995).

⁶⁸ P. V. Klevtsov, L. P. Kozeeva, *Sov. Phys. Doklady* **14**, 185 (1969).

⁶⁹ L. Yu. Kharchenko, P. V. Klevtsov, *Sov. Phys. Cryst.* **12**, 965 (1968).

⁷⁰ L. Yu. Kharchenko, P. V. Klevtsov, *Sov. Phys. Cryst.* **17**, 613 (1972).

⁷¹ P. V. Klevtsov, V. I. Protasova, L. Yu. Kharchenko, R.F. Klevtsova, *Sov. Phys. Cryst.* **18**, 523 (1974).

⁷² P. V. Klevtsov, L. P. Kozeeva, A. A. Pavlyuk, *Sov. Phys. Cryst.* **20**, 736 (1976).

⁷³ R. F. Klevtsova, L. P. Kozeeva, P. V. Klevtsov, *Sov. Phys. Cryst.* **19**, 50 (1974).

⁷⁴ V. K. Tzunov, V. A. Efremov, Yu. A. Velikhodnyi, “*Crystallochemistry and properties of double molybdates and tungstates*” Nauka, Leningrado (1986).

inferior a la *scheelita* y que implican un profundo reordenamiento atómico de la estructura. Nos referimos a estos cambios de fase como transformaciones polimórficas.^{70,71,75} En los dobles volframatos de potasio esta transformación da lugar a la fractura de los cristales crecidos desde el fundido por la técnica Czochralski (Cz). Sin embargo, pueden crecerse monocristales de estas fases a temperaturas inferiores a la temperatura de la transformación polimórfica.⁷⁶ Desde temperatura ambiente hasta la temperatura a la que existe fase *scheelita* pueden existir una o más fases que se nombran como α , β , γ y δ en orden creciente de temperatura. Estas fases de baja simetría se consideran “ordenadas” porque la tierra rara ocupa un único tipo de sitio cristalográfico. Las estructuras cristalinas más frecuentes son las monoclinicas α -KY(WO₄)₂ (C2/c), α -KNd(WO₄)₂ (C2/m), α -LiYb(WO₄)₂ (P2/n), la ortorrómbica KY(MoO₄)₂ (Pbcn) y la trigonal KAl(MoO₄)₂ (P $\bar{3}$ m1).⁷⁷ ii) No todos los dobles volframatos y molibdatos presentan la fase *scheelita* a alta temperatura, bien porque el material se descompone al fundir o bien porque la temperatura de la transición polimórfica más alta coincide con la temperatura de fundido. En los casos en que la fase *scheelita* se ha formado a alta temperatura, un enfriamiento rápido da lugar a la congelación de la fase tetragonal, si bien se observa cierta distorsión, interpretada como una deformación monoclinica en el plano *ab* de la fase *scheelita*. Esta “*scheelita* distorsionada” suele nombrarse añadiendo “prima” al símbolo de la fase *scheelita* en ese material. La transformación ocurre típicamente en una región amplia de temperatura, entre los 500 y los 680 °C según el material.

Como continuación natural del trabajo de los cristalógrafos rusos, a lo largo de estos mismos años Kaminskii y colaboradores caracterizaron espectroscópicamente (en el rango 77-300 K) y demostraron acción láser en las fases ordenadas de baja temperatura de estos compuestos.^{78,79,80,81}

⁷⁵ P. V. Klevtsov, A. P. Perepelitsa and A. M. Golub, *Sov. Phys. Crystallogr.* **22**, 442 (1977).

⁷⁶ R. Solé, V. Nikolov, X. Ruiz, Jna. Gavalda, X. Solans, M. Aguiló, F. Díaz, *J. Cryst. Growth* **169**, 600 (1996).

⁷⁷ E. Gallucci. Tesis doctoral: “*Tungstates pour la conversion de frequences laser par decalage Raman. Relation proprietés structurales/proprietés vibratoires, croissance cristalline et caracterisations*”. Université Claude Bernard Lyon I. (2000).

⁷⁸ A. A. Kaminskii, A. A. Pavlyuk, T. I. Butaeva, V. A. Fedorov, I. F. Balashov, V. V. Lyubchenko, *Izv. Akad. Nauk SSSR, Neorganicheskie Materialy* **13**, 1541 (1977).

⁷⁹ A. A. Kaminskii, A. A. Pavlyuk, P. V. Klevstov, I. F. Balashov, V. A. Berengerg, S. E. Sarkisov, V. A. Fedorov, M. V. Petrov, V. V. Lyubchenko, *Izv. Akad. Nauk SSSR, Neorg. Mater.* **13**, 582 (1977).

⁸⁰ A. A. Kaminskii, S. E. Sarkisov, A. A. Pavlyuk, V. V. Lyubchenko, *Izv. Akad. Nauk SSSR, Neorg. Mater.* **16**, 720 (1980).

⁸¹ B. Z. Malkin, A. A. Kaminskii, N. R. Agamalyan, L. A. Bugavina, T. I. Butaeva, *Phys. St. Sol B*, **110**, 417 (1982).

Posteriormente y hasta finales de los años 90, en el Instituto de Baja Temperatura de Wrocław (Polonia), los estudios acerca de estas matrices se enfocaron al conocimiento de las propiedades vibracionales IR y Raman de estas matrices en relación con la simetría de sus estructuras,^{82,83,84,85,86,87,88,89,90} así como a la caracterización espectroscópica y magnética de los cationes ópticamente activos, principalmente Eu^{3+} y Dy^{3+} . Sin embargo, la contribución que más nos interesa destacar de estos autores, por su relación con los estudios que se presentarán en esta Memoria, se refiere a la descripción de la estructura de los dobles volframatos y molibdatos para los que los cationes A y T son Na^+ y Bi^{3+} , respectivamente, $\text{NaBi}(\text{XO}_4)_2$. El análisis estructural por difracción de rayos X de monocristal, en combinación con la observación de algunas discrepancias en la polarización en la que se observan las transiciones vibracionales IR y Raman, que no corresponde a las expectativas para la simetría local S_4 en la estructura $I4_1/a$ de la propia *scheelita*, les permitió establecer la simetría tetragonal $I\bar{4}$ (Nº 82) para los cristales $\text{NaBi}(\text{XO}_4)_2$.^{85,86,87} Si en $I4_1/a$ los Na^+ y Bi^{3+} ocuparían aleatoriamente una única posición, la $4b$, en $I\bar{4}$ ambos cationes se reparten simultáneamente sobre dos posiciones cristalográficas no equivalentes, $2b$ y $2d$.

El resultado anterior relativo a la estructura de los cristales $\text{NaBi}(\text{XO}_4)_2$ implica que estos dobles volframatos y molibdatos tienen características singulares, que los diferencian de una forma muy específica de los cristales láser monoclinicos $\text{KT}(\text{WO}_4)_2$. De hecho, la descripción cristalográfica en el GE $I\bar{4}$, con distribución simultánea de Na^+ y Bi^{3+} , o en general de Na^+ y T^{3+} , sobre dos sitios distintos de la red, que además tienen diferentes poblaciones de tales cationes, supone un perfil muy prometedor para los dobles volframatos y dobles molibdatos tetragonales con relación a su consideración como LES para la generación de pulsos de fs. La ocupación por el lantánido trivalente ópticamente activo de dos sitios cristalográficamente no equivalentes, y adicionalmente la variedad de sitios equivalentes pero con diferente distribución catiónica a corto alcance (desorden catiónico estructural) alrededor de ellos, conducirá a la aparición de un ensanchamiento

⁸² J. Hanuza, L. Makalic, *Proc. Int. Symp. on Rare-Earth Spectroscopy*, p. 649. Wrocław (1984).

⁸³ J. Hanuza, L. Macalik, *Spectrochim. Acta.* **43A**, 361 (1987).

⁸⁴ J. Hanuza, M. Maczka, J. H. van der Maas, *J. Mol. Struct.* **348**, 349 (1995).

⁸⁵ J. Hanuza, M. Maczka, J. H. van der Maas, *J. Solid State Chem.* **117**, 177 (1995).

⁸⁶ J. Hanuza, A. Benzar, A. Haznar, M. Maczka, A. Pietraszko, J. H. van der Maas, *Vibr. Spectr.* **12**, 25 (1996).

⁸⁷ J. Hanuza, A. Haznar, M. Maczka, A. Pietraszko, A. Lemiec, J. H. van der Maas, E. T. G. Lutz, *J. Raman Spectrosc.* **28**, 953 (1997).

⁸⁸ J. Hanuza, L. Macalik, M. Maczka, E. T. G. Lutz, J. H. van der Maas, *J. Mol. Struct.* **511-512**, 85 (1999).

⁸⁹ M. Maczka, S. Kojima, J. Hanuza, *J. Phys. Soc. Jpn.* **68**, 1948 (1999).

⁹⁰ L. Macalik, *J. Alloys Comp.* **341**, 226 (2002).

espectral inhomogéneo de suficiente envergadura como para soportar la generación de pulsos láser de duración muy posiblemente inferior a 50 fs.

Paralelamente a los desarrollos de sistemas láser LES-LDS en la generación de pulsos ultracortos, la evolución de los LES ha venido marcada por la búsqueda de vías que minimicen la carga térmica que la generación láser supone en la matriz, en especial en aplicaciones de alta potencia, ya que en última instancia la potencia láser disponible en un LES está limitada por el daño térmico de la matriz. La implementación de tal minimización se consigue mediante los sistemas que se detallan a continuación, que en el caso de las fases monoclinicas $\text{KT}(\text{WO}_4)_2$ han producido ya resultados muy notables:

- Sistemas con bajo defecto cuántico. La diferencia energética entre el fotón de bombeo y el fotón emitido, o defecto cuántico, impone el límite inferior a la pérdida en la conversión de la potencia de bombeo a la potencia láser de salida. Ya se ha indicado anteriormente que los LES basados en Yb^{3+} tienen un defecto cuántico particularmente bajo, de sólo un pequeño tanto por ciento de la energía de bombeo, lo que conduce a eficiencias en la emisión láser potencialmente muy elevadas. En comparación, el clásico ión de Nd^{3+} supone defectos cuánticos entre 3 y 4 veces superiores a los característicos del Yb^{3+} , véase la Figura ii. A este respecto, con un láser de disco (*thin-disk laser*) de $\text{KYb}(\text{WO}_4)_2$, con 125 μm de espesor y refrigerado con agua, se obtuvo un defecto cuántico de 1.6% a temperatura ambiente,⁹¹ e incluso un valor más bajo, de sólo el 0.6%,⁹² se observó en la operación láser en continuo, bajo bombeo de diodo, de un láser de disco de $\text{Yb-KY}(\text{WO}_4)_2$ (130 μm de espesor y también refrigerado con agua), con potencias de salida de 10.7 W.
- *Composites* láser. Están constituidos por la combinación de parte dopada con el ión ópticamente activo adosada a una parte ópticamente transparente, de manera que esta última actúa por un lado como sumidero de calor y por otro ayuda a eliminar la tensión mecánica de la parte activa láser que causa la fractura mecánica del medio. Existen básicamente dos métodos para producir este tipo de composites: i) El crecimiento secuencial de las partes dopada y transparente, bien

⁹¹ P. Klopp, V. Petrov and U. Griebner, *Jpn. J. Appl. Phys.* **42**, L246 (2003).

⁹² M. Hildebrandt, U. Bünting, U. Kosch, D. Haussmann, T. Levy, M. Krause, O. Müller, U. Bartuch and W. Viöl, *Opt. Commun.* **259**, 796 (2006).

mediante el crecimiento del monocristal en volumen, o bien mediante el crecimiento de epitaxias sobre sustratos adecuados. ii) La adhesión mediante fuerzas de van der Waals de un disco fino del elemento ópticamente activo a sustratos transparentes gruesos, técnica conocida como *direct bonding*. En el primer caso la estructura cristalina de la parte dopada y la parte transparente es la misma, mientras que en el segundo caso es posible adherir materiales diferentes, de manera que se pueden optimizar separadamente las propiedades del medio ópticamente activo y su entorno. Muy recientemente se han preparado estructuras de *composites* láser basadas en dobles volfratos monoclínicos para diseños de láseres de disco, y en general para su uso en sistemas láser refrigerados por una de sus caras, láseres miniaturizados (*microchip lasers*) y en guía de ondas. Entre los experimentos con éxito en *composites* epitaxiales $\text{Yb-KY(WO}_4)_2/\text{KY(WO}_4)_2$ y $\text{Yb-KLu(WO}_4)_2/\text{KLu(WO}_4)_2$ se incluyen la demostración de emisión láser en configuraciones de guía de onda, 290 mW en ~ 1024 nm, con eficiencia del 80%, mientras que con *composites* $\text{Yb-KY(WO}_4)_2/\text{KY(WO}_4)_2$ preparados por *diffusion bonding* se obtuvo emisión láser de 600 mW de potencia de salida en ~ 1030 nm. Estos resultados, y mucha más información adicional, pueden consultarse en la página web www.dt-crys.net, creada para la difusión de los hitos alcanzados en el estudio de los cristales $\text{AT(XO}_4)_2$ (*Double Tungstate Crystals: Synthesis, Characterization and Applications*, Project STREP DT-CRYS NMP3-CT-2003-505580).

Otro punto importante que cabe considerar en los sistemas LES-LDS consiste en la explotación conjunta en un mismo cristal de la generación láser y las propiedades de óptica no lineal, en la conversión de las longitudes de onda de salida, intra- o extracavidad, utilizando el desplazamiento Raman estimulado (*Stimulated Raman Shift SRS*). Desde este punto de vista, las bandas ensanchadas de los espectros Raman de los materiales $\text{NaT(WO}_4)_2$ desordenados pueden ofrecer un importante potencial en aplicaciones de SRS.

Pero, en definitiva, la utilidad práctica de cada uno de los materiales $\text{AT(XO}_4)_2$, tanto las ya bien conocidas fases ordenadas como las más “exóticas” $\text{NaT(XO}_4)_2$ desordenadas, cuyo estudio aborda el presente trabajo de Tesis, en sistemas LES-LDS en cualquier configuración, está limitada por sus posibilidades de preparación en forma monocristalina, y muy en particular por la facilidad del método de crecimiento y la

calidad de los cristales obtenidos. El renovado interés por los dobles volfratos desordenados tiene, en consecuencia, otro punto que merece la pena considerar. Hasta hace sólo cinco años, como las composiciones de interés eran fundamentalmente las correspondientes a las fases monoclinicas ordenadas $\text{KT}(\text{WO}_4)_2$, y éstas experimentan transformaciones polimórficas al ser enfriados desde la temperatura a la que funden, los procesos de crecimiento de cristales suficientemente grandes sólo incluían técnicas de enfriamiento que utilizan flujos fundidos en $\text{K}_2\text{W}_2\text{O}_7$, principalmente. El rendimiento de esta técnica de crecimiento está limitado por el aporte de soluto desde el flujo, lo que conlleva baja velocidad del crecimiento, y el tamaño de los cristales obtenidos está limitado por la solubilidad en el flujo del compuesto a crecer. Los dobles volfratos y dobles molibdatos $\text{NaT}(\text{WO}_4)_2$, y en menor medida los $\text{LiT}(\text{WO}_4)_2$, generalmente no presentan transformación polimórfica y funden congruentemente. El fundido congruente posibilita la aplicación de las técnicas Cz⁹³ y Bridgman,^{94,95,96} que poseen rendimientos, en términos de velocidad de crecimiento y tamaño obtenido, muy superiores a los del método de flujo.

El objetivo fundamental que guía el trabajo que se presenta en esta Memoria ha sido demostrar que los cristales con desorden estructural $\text{NaT}(\text{XO}_4)_2$, $\text{T} = \text{Y}^{3+}$, La^{3+} y Lu^{3+} , $\text{X} = \text{W}^{6+}$ y Mo^{6+} , y dopados con Yb^{3+} , son capaces de proporcionar emisión láser con pulsos ultracortos < 100 fs, en un rango amplio de longitudes de onda, mediante el bombeo con un diodo láser de InGaAs. Con vistas a la optimización de las prestaciones como láseres de fs de tales cristales, se pretende racionalizar la relación entre el desorden estructural proporcionado por el cristal, como origen del ensanchamiento espectral observado, y la duración mínima del pulso láser.

Con los anteriores objetivos, los cristales $\text{Yb-NaT}(\text{XO}_4)_2$ crecidos con diversas concentraciones de Yb^{3+} , establecidas experimentalmente de forma precisa, se han estudiado por técnicas de difracción de rayos X de monocristal, para caracterizarlos estructuralmente en términos de simetría y parámetros y de la celda unidad cristalina, posiciones atómicas y factores de ocupación de los sitios ocupados por Yb^{3+} , así como para evaluar la relación entre composición de la matriz y el desorden estructural relativo

⁹³ D. T. J. Hurle, B. Cockayne, "Czochralski growth" cap. 3 en *Handbook of Crystal Growth* vol 2, Bulk Crystal Growth, p. 99, North Holland (1994).

⁹⁴ E. Monberg, "*Handbook of Crystal Growth: Bulk Crystal Growth*" cap. 2 vol 2, p. 52, North Holland (1994).

⁹⁵ H. Shi, D. Shen, G. Ren, H. Zhang, Bo Gong y Q. Deng, *J. Cryst. Growth* **240**, 459 (2002).

⁹⁶ S. Hongsheng, S. Dingzhong, Z. Haibin, C. Jianming, R. Guohao, *J. Cryst. Growth* **245**, 73 (2002).

de la misma. Se ha realizado, en cada caso, un estudio exhaustivo a 6 K de las propiedades espectroscópicas polarizadas de Yb^{3+} , de forma que el análisis fenomenológico del efecto del campo del cristal en combinación con la predicción semi-empírica de este efecto, proporcione una interpretación fiable de la información que proporcionan las bandas espectrales inhomógeneamente ensanchadas acerca de los centros de Yb^{3+} no resueltos. Estos resultados se han comparado entre sí y con los correspondientes de los cristales con $\text{T} = \text{Bi}^{3+}$ y Gd^{3+} , y se han correlacionado con las características estructurales, en cada caso. A continuación, mediante experimentos de absorción y emisión óptica a temperatura ambiente se han determinado las secciones eficaces de absorción y emisión de Yb^{3+} en estos cristales desordenados. Los experimentos de demostración de emisión láser en continuo inicialmente se realizaron con bombeo de Ti-za, determinándose la eficiencia y el rango de sintonía de la emisión láser de Yb^{3+} , para cada polarización, en cada cristal. A la vista de las extensas curvas de sintonía obtenidas se generaron pulsos láser de fs en régimen de anclaje o bloqueo pasivo de modos (*passive mode-locking*). La compresión adicional de los pulsos realizada fuera de la cavidad permitió contemplar nuevas reducciones en la duración de los mismos. Posteriormente se demostró el potencial láser de estos cristales basados en Yb^{3+} en experimentos con bombeo directo de LDS. Adicionalmente, se realizaron experimentos de emisión láser en continuo de Nd^{3+} en $\text{NaLa}(\text{WO}_4)_2$, y en la prospección de su potencial como láser SRS se determinó la eficiencia de la dispersión Raman estimulada. La exploración de la no linealidad Kerr, como factor contribuyente en el diseño de sistemas para la generación de pulsos ultracortos se realizó en cristales desordenados seleccionados, puros y dopados con diversos lantánidos, mediante la medida del índice de refracción no lineal. Como primera aproximación a la preparación de *composites* láser $\text{Yb-NaT}(\text{WO}_4)_2/\text{NaT}(\text{WO}_4)_2$, se han determinado los tensores de expansión con la temperatura de cristales con $\text{T} = \text{Y}^{3+}$ y Lu^{3+} , puros y dopados con Yb^{3+} , y se ha propuesto un método para determinar las composiciones del sustrato inerte que suponen desajuste cero con la red del cristal inerte. Finalmente, y como alternativa a los anteriores cristales desordenados $\text{NaT}(\text{XO}_4)_2$, se investigó el potencial del triple molibdato $\text{Yb-Li}_3\text{Gd}_3\text{Ba}_2(\text{MoO}_4)_8$, también desordenado. Para ello se creció el cristal, se caracterizó por difracción de rayos X y espectroscopia óptica a 6 K, se determinaron sus secciones eficaces de absorción y emisión a temperatura ambiente, y se realizaron los correspondientes experimentos de demostración de emisión láser.

En la Memoria que se presenta a continuación el Capítulo 1 revisa los fundamentos teóricos necesarios para la comprensión de los resultados experimentales. El Capítulo 2 recoge la preparación de los cristales estudiados y las técnicas experimentales utilizadas. El Capítulo 3 presenta los resultados de los estudios cristalográfico y óptico (índices de refracción y bordes de absorción), de los anteriores cristales. El Capítulo 4 describe los experimentos de absorción óptica polarizada, fotoluminiscencia y excitación a 6 K, que conducen, con el apoyo de la simulación de los efectos de las interacciones del campo del cristal, a la caracterización precisa de los niveles de energía de Yb^{3+} en $\text{NaT}(\text{WO}_4)_2$ $\text{T} = \text{Bi}^{3+}$, Gd^{3+} , Y^{3+} y Lu^{3+} , y en $\text{NaY}(\text{MoO}_4)_2$. El Capítulo 5 aborda un estudio espectroscópico para Yb^{3+} y Nd^{3+} en el cristal $\text{NaLa}(\text{WO}_4)_2$ similar al indicado, y permite comparar las especiales características de esta matriz con las de los demás cristales desordenados estudiados. El Capítulo 6 se dedica a la exposición de los resultados de la emisión láser, en los regímenes y con los bombeos antes indicados, de Yb^{3+} en los cristales $\text{NaT}(\text{XO}_4)_2$ $\text{T} = \text{La}^{3+}$, Y^{3+} y Lu^{3+} , $\text{X} = \text{W}^{6+}$ y Mo^{6+} . El Capítulo 7 presenta la determinación del índice de refracción no lineal en cristales desordenados seleccionados, y su comparación con los resultados de otras matrices láser conocidas. En el Capítulo 8 se desarrolla el estudio completo del cristal monoclinico desordenado $\text{Yb-Li}_3\text{Gd}_3\text{Ba}_2(\text{MoO}_4)_8$, desde su crecimiento hasta la determinación del defecto cuántico de la emisión láser de Yb^{3+} . En el Capítulo 9 se presenta la Discusión general de los resultados, con particular atención a la prospección de posibles desarrollos futuros.

CAPÍTULO 1

Fundamentos teóricos

En este Capítulo se resumen los fundamentos teóricos en los que se basan los análisis de los resultados obtenidos experimentalmente. Se comienza con los relativos a la parametrización fenomenológica de las interacciones del ion libre y del campo del cristal de las configuraciones $4f^N$ de los lantánidos trivalentes, y su relación con la simetría cristalina en los cristales estudiados, así como la descripción de algunos modelos semi-empíricos de simulación de dichas configuraciones. Asimismo se describen los principales métodos de generación de pulsos láser ultracortos, y se repasan brevemente los principios de la dispersión Raman espontánea y estimulada.

1.1. Cálculo de los niveles de energía de los lantánidos

Las tierras raras constituyen un grupo de elementos que incluye el itrio, el escandio y los lantánidos. Estos últimos, que son los que se van a estudiar, aparecen normalmente como cationes trivalentes en los sólidos, aunque los iones di- y tetravalentes no son desconocidos.¹ La configuración electrónica de los R^{3+} es la del gas inerte anterior, con una capa $4f$ que va llenándose progresivamente, desde el Ce^{3+} , con $N = 1$, al Lu^{3+} con $N = 14$, según se indica en la Tabla 1.1. Los orbitales $4f$ están muy apantallados por los orbitales con mayor extensión radial $5s$ y $5p$, que están completos. Por tanto, la

¹ N. N. Greenwood, A. Earnshaw, *Chemistry of the Elements* p.1423, Pergamon Press, Hong Kong (1989).

interacción con los demás constituyentes de cualquier matriz cristalina en la que se introduzcan es débil, y en consecuencia las transiciones intra-configuracionales $4f$ aparecen como líneas estrechas en los espectros. Se puede aplicar de forma realista la teoría de perturbaciones y considerar el análisis de estas configuraciones en dos partes, con el campo cristalino apareciendo como un término perturbativo de la energía del ion libre. Se describirán, por tanto, en primer lugar las características de las interacciones de los iones libres de los lantánidos, para pasar después al análisis de sus interacciones en medios cristalinos.

Tabla 1.1. Configuraciones electrónicas de las tierras raras, elementos neutros y cationes trivalentes, y radios iónicos de los iones R^{3+} octacoordinados.²

Nº atómico	Nombre y símbolo	Configuración electrónica		Radio iónico/Å
		R	R^{3+}	
21	Escandio, Sc	[Ar]3d ¹ 4s ²	3d ⁰	1.010
39	Itrio, Y	[Kr]4d ¹ 5s ²	4d ⁰	1.159
57	Lantano, La	[Xe]4f ¹ 6s ²	4f ⁰	1.300
58	Cerio, Ce	[Xe]4f ¹ 5d ¹ 6s ²	4f ¹	1.283
59	Praseodimio, Pr	[Xe]4f ³ 6s ²	4f ²	1.266
60	Neodimio, Nd	[Xe]4f ⁴ 6s ²	4f ³	1.249
61	Promecio, Pm	[Xe]4f ⁵ 6s ²	4f ⁴	1.233
62	Samario, Sm	[Xe]4f ⁶ 6s ²	4f ⁵	1.219
63	Europio, Eu	[Xe]4f ⁷ 6s ²	4f ⁶	1.206
64	Gadolinio, Gd	[Xe]4f ⁷ 5d ¹ 6s ²	4f ⁷	1.193
65	Terbio, Tb	[Xe]4f ⁹ 6s ²	4f ⁸	1.180
66	Disprosio, Dy	[Xe]4f ¹⁰ 6s ²	4f ⁹	1.167
67	Holmio, Ho	[Xe]4f ¹¹ 6s ²	4f ¹⁰	1.155
68	Erbio, Er	[Xe]4f ¹² 6s ²	4f ¹¹	1.144
69	Tulio, Tm	[Xe]4f ¹³ 6s ²	4f ¹²	1.134
70	Iterbio, Yb	[Xe]4f ¹⁴ 6s ²	4f ¹³	1.125
71	Lutecio, Lu	[Xe]4f ¹⁴ 5d ¹ 6s ²	4f ¹⁴	1.117

² R. D. Shannon, *Acta Crystall. A-Crys.* **32**, 751 (1976).

1.1.1. Interacciones del ion libre

Los niveles de energía de los R^{3+} se interpretan habitualmente considerando únicamente las interacciones entre los electrones en el orbital $4f$. Los efectos de todas las capas electrónicas completas se combinan para crear un potencial uniforme de simetría esférica, y por tanto no contribuyen a las posiciones relativas de los niveles de energía $4f$. En la aproximación del campo central, el Hamiltoniano de un electrón que determina el diagrama de niveles de energía se escribe como³

$$H = -\frac{\hbar^2}{2m} \sum_{i=1}^N \nabla_i^2 - \sum_{i=1}^N \frac{Z \cdot e^2}{r_i} + \sum_{i < j}^N \frac{e^2}{r_{ij}} + \sum_{i=1}^N \zeta(r_i) s_i \cdot l_i \quad (\text{Ec 1.1})$$

donde $N = 1-14$ es el número de electrones $4f$, $Z \cdot e^2$ es la carga apantallada del núcleo, con la que se tiene en cuenta la influencia de las capas electrónicas completas, que modifican el valor de esta interacción, pero tal como se ha indicado no su simetría, r_i es la distancia entre el i -ésimo electrón y el núcleo, y r_{ij} es la distancia entre los electrones i y j , s_i y l_i son los momentos angulares de espín y órbita del i -ésimo electrón, respectivamente, y $\zeta(r_i)$ es la función de acoplamiento espín-órbita.

El primer término del Hamiltoniano tal como se ha escrito en la Ec. 1.1, es la energía cinética de los electrones $4f$, y el segundo término representa la interacción coulombiana de los electrones $4f$ con el núcleo. Estos dos términos son de simetría esférica, y por tanto no eliminan ninguna degeneración en las configuraciones $4f$. Son los dos términos siguientes los responsables de la estructura de niveles de energía dentro de la configuración $4f$. El tercer término es la interacción coulombiana mutua entre los electrones $4f$, y el cuarto es la interacción espín-órbita, donde $\zeta(r_i)$ se describe como

$$\zeta(r_i) = \frac{\hbar^2}{2m^2 c^2 r_i} \frac{dU(r_i)}{dr_i} \quad (\text{Ec. 1.2})$$

donde $U(r_i)$ es el potencial en el que el electrón se mueve.

³ B. G. Wybourne, *Spectroscopic Properties of Rare Earths*, Interscience, New York (1965).

En teoría atómica existen dos esquemas extremos de acoplamiento. El primero, el acoplamiento Russell-Saunders, en que el término coulombiano es mucho mayor que la interacción de espín-órbita, es el propio de los elementos más ligeros. El segundo es el acoplamiento j-j, en el que la interacción coulombiana es pequeña comparada con la interacción espín-órbita. En el caso de los lantánidos los dos términos finales de la Ec. 1.1 son aproximadamente del mismo orden de magnitud, y nos encontramos en un caso de acoplamiento intermedio,⁴ en el que no se pueden hacer aproximaciones perturbativas tan extremas como las que suponen las dos situaciones anteriores. En este esquema de acoplamiento intermedio, la interacción coulombiana puede parametrizarse con la ayuda del álgebra de Racah,³ a través de integrales de Slater F^k ($k = 0, 2, 4$, y 6) o parámetros de Racah E_k ($k = 0, 1, 2$ y 3). La interacción coulombiana conduce a los términos ^{2S+1}L , cuya degeneración viene dada por el producto $(2S+1) \cdot (2L+1)$. Esta degeneración se resuelve parcialmente debido a la interacción espín-órbita, que conduce a los estados $^{2S+1}L_J$, que son $(2J+1)$ veces degenerados. Tras la parametrización, el Hamiltoniano efectivo incluyendo las interacciones coulombianas y de espín puede escribirse como³

$$H = \sum_{k=0}^3 E_k (nf, nf) e^k + \zeta_{4f} A_{EO} \quad (\text{Ec. 1.3})$$

donde E_k son los parámetros de Racah que caracterizan la dependencia radial de las interacciones electrostáticas y e^k son las partes angulares, ζ_{4f} es un parámetro fenomenológico que representa la parte radial de la interacción espín-órbita y A_{EO} es la parte angular.

Las interacciones coulombiana y de espín-órbita son las más importantes en la descripción de los niveles de energía del ion libre de los R^{3+} , pero cuando se comparan los valores de los niveles de energía experimentales y calculados se observan discrepancias de unos pocos cientos de cm^{-1} . Para obtener resultados más precisos todas las interacciones electrostáticas inter e intraconfiguraciones deben incluirse en los cálculos. Las interacciones entre la configuración $4f^N$ y otras configuraciones se tratan como una perturbación de segundo orden en la estructura del término ^{2S+1}L . Las interacciones configuracionales se tienen en cuenta en el hamiltoniano efectivo de ion libre H_{IC} utilizando los siguientes términos adicionales^{3,4}

$$H_{IC} = \alpha L(L+1) + \beta G(G_2) + \gamma G(R_7) + \sum_{k=2,3,4,6,7,8} T^k t_k \quad (\text{Ec. 1.4})$$

⁴ S. Hüfner, *Optical Spectra of Transparent Rare Earth Compounds*, Academic Press, London (1978).

donde α , β y γ son los parámetros radiales de Trees, asociados con las interacciones electrostáticas de dos cuerpos, y $G(G_2)$ y $G(R_7)$ son los valores característicos de los operadores de Casimir para los grupos G_2 y R_7 , utilizados para clasificar los estados de la configuración $4f^N$.³ El último término en la Ec. 1.4 representa las interacciones electrostáticas de tres cuerpos para sistemas que contienen tres o más electrones $4f$, donde los T^k ($k = 2, 3, 4, 6, 7$ y 8) son los llamados parámetros de Judd y t_k son los operadores correspondientes.³

Las interacciones magnéticas de orden más elevado espín-espín y espín-otras-órbitas se parametrizan con las integrales de Marvin M^k ($k = 0, 2$ y 4). Finalmente, debido a las interacciones interconfiguracionales, el acoplamiento espín-órbita no puede seguirse describiendo con un única constante, y se utilizan entonces los parámetros electrostáticamente correlacionados de interacción espín-órbita P^k ($k = 2, 4, 6$).⁵

Así pues, en la aproximación del campo central la expresión completa del Hamiltoniano efectivo que da cuenta de las interacciones que se van a considerar en el estudio que se presentará en el Capítulo 5 acerca de la configuración $4f^3$ de Nd^{3+} en $NaLa(WO_4)_2$, englobará todos los términos anteriormente comentados:

$$H_{IL} = H_0 + \sum_{k=0,1,2,3} E_k e^k + \zeta_{4f} A_{EO} + \alpha L(L+1) + \beta G(G_2) + \gamma G(R_7) + \sum_{k=2,3,4,6,7,8} T^k t_k + \sum_{k=0,2,4} M^k m_k + \sum_{k=2,4,6} P^k p_k \quad (Ec. 1.5)$$

Por el contrario, cuando se analice la distribución de niveles Stark de Yb^{3+} , configuración $4f^{13}$, en todos los cristales estudiados la Ec. 1.5 contendrá únicamente los tres primeros términos, esto es, sólo aparecen las interacciones coulombianas y de espín-órbita.

1.1.2. Interacciones del campo del cristal

Cuando el catión R^{3+} se introduce en un medio cristalino experimenta un campo electrostático producido por la distribución de cargas en su entorno. La dependencia espacial de este campo obedece la simetría puntual cristalográfica de R^{3+} en la red reemplazando la simetría esférica del ion libre. El potencial asociado desdobra los niveles

⁵ W. T. Carnall, G. L. Goodman, K. Rajnak, R. S. Rana, *J. Chem. Phys.* **90**, 3443 (1989).

de energía del ion libre en niveles Stark, afectando fuertemente la parte angular de la función de onda del electrón $4f$.³ El potencial del campo del cristal sobre R^{3+} puede escribirse como

$$V_{CC} = -e \sum_{i=1}^N V(r_i, \theta_i, \phi_i) \quad (\text{Ec. 1.6})$$

donde r_i , θ_i y ϕ_i son las coordenadas polares de los electrones $4f^N$. El potencial del campo del cristal puede separarse en una parte radial y una parte angular, y como resultado el Hamiltoniano del campo del cristal puede expresarse como una suma de productos de armónicos esféricos y parámetros del campo del cristal,

$$H_{CC} = \sum_{k,q,i} B_q^k (C_q^k)_i \quad (\text{Ec. 1.7})$$

La suma opera sobre todos los electrones i del sistema, y $k = 0, 1, \dots, 7$ para los sistemas f . El potencial del campo del cristal puede separarse en la parte correspondiente a los términos pares, $k = 0, 2, 4, 6$, responsable del desdoblamiento de los niveles de energía, y la correspondiente a los términos impares, $k = 1, 3, 5, 7$, responsable de la intensidad de las transiciones inducidas de naturaleza dipolar eléctrica. Los valores de q están limitados por la simetría puntual del sitio de R^{3+} , ya que el Hamiltoniano del campo del cristal tiene que ser invariante bajo todas las operaciones de simetría del grupo puntual. Los parámetros B_q^k son los coeficientes de la expansión del campo del cristal, y C_q^k son los operadores tensoriales relacionados con los armónicos esféricos por la parte angular de la expansión del campo del cristal,

$$C_q^k = \left(\frac{4\pi}{2k+1} \right)^{1/2} Y_q^k(\theta_i, \phi_i) \quad (\text{Ec. 1.8})$$

este operador se aplica a los estados ψ y ψ' caracterizados por los números cuánticos α , S , L , J y M ($M = -J \dots J$) de la configuración que se estudia:

$$\begin{aligned} \langle \psi | H_{CC} | \psi' \rangle &= \langle 4f^N \alpha S L J M_J | H_{CC} | 4f^N \alpha' S' L' J' M_{J'} \rangle \\ &= \sum_{k,q} B_q^k \langle 4f^N \alpha S L J M_J | U_q^K | 4f^N \alpha' S' L' J' M_{J'} \rangle \langle l || C^K || l' \rangle \end{aligned} \quad (\text{Ec. 1.9})$$

en esta expresión el tensor U^K representa el tensor-suma del tensor monoeléctrico u^k definido por

$$\langle l || u^k || l' \rangle = \delta(l, l') \quad (\text{Ec. 1.10})$$

y el tensor C^K caracteriza la dependencia de los elementos de matriz de los números cuánticos orbitales de los electrones, y expresado en términos de los símbolos 3-j,⁶

$$\langle l|C^K|l'\rangle = (-1)^l [l, l']^{1/2} \begin{pmatrix} 1 & k & l' \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \quad (\text{Ec. 1.11})$$

donde el símbolo $[l, l']$ es la abreviatura del producto $(2l+1)(2l'+1)$.

La ecuación 1.12 se reduce por aplicación del teorema de Wigner-Eckart,⁷

$$\langle 4f^N \alpha SLJM_J | U_q^K | 4f^N \alpha' S' L' J' M_{J'} \rangle = (-1)^{J-M_J} \begin{pmatrix} J & K & J' \\ -M_J & q & M_{J'} \end{pmatrix} \langle 4f^N \alpha SLJ || U^K || 4f^N \alpha' S' L' J' \rangle \quad (\text{Ec. 1.12})$$

y la dependencia de J se elimina de la misma manera,

$$\begin{aligned} \langle 4f^N \alpha SLJ || U^K || 4f^N \alpha' S' L' J' \rangle &= \\ &= (-1)^{S+L'+J+K} \delta(S, S') [J, J']^{1/2} \begin{Bmatrix} J & J' & K \\ L' & L & S \end{Bmatrix} \langle 4f^N \alpha SL || U^K || 4f^N \alpha' S' L' \rangle \end{aligned} \quad (\text{Ec. 1.13})$$

donde el símbolo $\begin{Bmatrix} \end{Bmatrix}$ corresponde a un símbolo 6-j,⁸ relacionado con los coeficientes de Clebs-Gordan que caracterizan los acoplamientos de 3 momentos angulares.

Los elementos de matriz doblemente reducida $\langle 4f^N \alpha SL || U^K || 4f^N \alpha' S' L' \rangle$ pueden calcularse por una fórmula de recurrencia en función de la configuración $4f^{N-1}$ en términos de los coeficientes tabulados en el trabajo de Nelson y Koster.⁸ Son constantes para cada lantánido, y por tanto independientes del entorno local. También los símbolos 3-j y 6-j están tabulados,¹⁰ así como los factores de conversión para los diferentes operadores del campo del cristal, C_q^k , U_q^k y Y_q^k .⁹

En las anteriores ecuaciones, varias restricciones limitan los valores de k y q, tal como se indicó al comienzo de esta sección:

⁶ M. Rotenberg, R. Bivins, N. Metropolis, J. K. Wooten, *The 3-k and 6-j symbols*, Technology Press, Cambridge (1959).

⁷ E. P. Wigner, *Group Theory and its Application to the Quantum Mechanics of the Atomic Spectra*, Academic Press (1965).

⁸ C. W. Nielson, G. F. Koster, *Spectroscopic Coefficients for p^n , d^n and f^n configurations*, MIT Press (1959).

⁹ G. H. Dieke, *Spectra and Energy Levels of Rare Earth Ions in Crystals*, Interscience (1968).

- 1) k es par, porque el símbolo $3-j \begin{pmatrix} 1 & k & l' \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}$ es nulo salvo si $l + k + l'$ es par, y del hecho de que operemos en el interior de una configuración $l = l'$.
- 2) Las condiciones de triangularidad de los símbolos $3-j$ restringen los valores de k , $k \leq 2l$, y por tanto para el desdoblamiento de los niveles de los cationes R^{3+} ($l = l' = 3$) por efecto del campo del cristal sólo se considerarán los valores $0 \leq k \leq 6$ (0, 2, 4, 6).
- 3) $M_J' + q + M_J = 0$, otra consecuencia de una regla de no nulidad del símbolo $3-j$, que restringe los tipos de niveles que pueden interaccionar entre sí. El valor de q depende de la simetría puntual de R^{3+} en el cristal.

Las consecuencias que tiene la introducción del ion una matriz cristalina sobre las funciones de onda de los niveles $4f^N$ van a ser muy importantes. Hasta ahora se ha visto que los niveles de energía del ion libre $4f^N$ se clasifican habitualmente basándose en el esquema de acoplamiento Russell-Saunders, con números cuánticos S , L y J . La ambigüedad residual de los niveles con la misma combinación de S y L se elimina por el número cuántico adicional α , como se indicó anteriormente. Ahora el símbolo $3-j \begin{pmatrix} J & K & J' \\ -M_J & q & M_{J'} \end{pmatrix}$ muestra igualmente que el momento angular total y sus proyecciones M_J son insuficientes para describir completamente el sistema. En efecto, por aplicación de las reglas de triangularidad de los símbolos $3-j$ se pueden mezclar proyecciones M_J diferentes, siempre que se cumpla la relación $-M_J + q + M_{J'} = 0$. Además, es posible mezclar estados con diferentes J , es el llamado *mixing* de J . Todo esto significa que el conjunto de los números cuánticos $|\alpha SLJM_J\rangle$ no permite describir de forma unívoca los estados energéticos de un sistema. De hecho, cada nivel será una combinación lineal sobre la base de todos los estados posibles de una configuración:

$$|\psi\rangle = \sum_{\alpha SLJM_J} c(\alpha SLJM_J) |\alpha SLJM_J\rangle. \quad (\text{Ec. 1. 14})$$

La clasificación de los niveles Stark requiere por tanto la introducción de un nuevo número cuántico, el llamado número cuántico cristalino μ ¹⁰

$$M_J \equiv \mu \pmod{q}. \quad (\text{Ec. 1.15})$$

En esta definición $\text{mod } q$ significa simplemente la adición o sustracción de múltiplos de q al número cuántico cristalino μ . Se toma como q el mínimo valor de q diferente de

¹⁰ K. H. Hellwege, *Ann. Physik* **4**, 95 (1949).

cero en el desarrollo del potencial del campo del cristal. Es decir, μ viene definido directamente por la simetría puntual del sitio cristalino de R^{3+} .

El Hamiltoniano del campo del cristal no mezcla estados energéticos caracterizados por diferentes μ . La matriz de energía puede desdoblarse en diferentes submatrices, una por cada μ , y cada submatriz puede diagonalizarse separadamente. Los niveles caracterizados por números cuánticos $-\mu$ y $+\mu$ serán degenerados en ausencia de un campo magnético. El número μ puede utilizarse para caracterizar los niveles Stark de sistemas con un número impar de electrones en simetrías inferiores a la cúbica, pero para sistemas con un número par de electrones es preferible utilizar las representaciones irreducibles RI correspondientes,^{11,12,13,14} ya que algunas de las submatrices caracterizadas por un número μ son reducibles. Para clasificar los niveles de energía de los grupos cúbicos también han de emplearse las RI. En definitiva, la forma más adecuada de caracterizar un nivel Stark es asociar a cada $^{2S+1}L_{JM}$ su representación irreducible RI correspondiente, que lo relaciona de forma unívoca con las propiedades relativas a la simetría del grupo puntual de la posición de R^{3+} en la red. Por ello, el seguimiento de las reglas de selección que se aplican a las transiciones inducidas de naturaleza dipolar eléctrica o dipolar magnética según la simetría del sitio de R^{3+} se facilita en gran medida utilizando las RI asociadas a cada nivel Stark.

Con relación al estudio que se presenta en los Capítulos 4 y 5 de esta Tesis, a continuación se incluye la Tabla 1.2, que recoge el número y las representaciones irreducibles de los niveles Stark en que se desdoblan los multipletes $^{2S+1}L_J$ de las configuraciones $4f^N$ con N impar, según el valor de J , cuando se considera la simetría puntual S_4 del catión ópticamente activo, y la Tabla 1.3, con las reglas de selección para las transiciones dipolar eléctrica o dipolar magnética en la anterior simetría.

¹¹ H. A. Bethe, *Ann. Physik* **3**, 133 (1929).

¹² G. F. Koster, J. O. Dimmock, R. G. Wheeler, H. Statz, *Properties of the Thrity-Two Point Groups*, MIT Press (1963).

¹³ R. S. Mulliken, *J. Chem. Phys.* **23**, 1997 (1955); **24**, 1118 (1956).

¹⁴ F. A. Cotton, *Chemical Applications of Group Theory*, Wiley Interscience, New York (1971).

Tabla 1.2. Representaciones irreducibles (RI) de los niveles Stark para la simetría S_4 y configuraciones $4f^N$ con número impar de electrones. La expresión de las RI corresponde a la notación de Koster.¹⁵

J	$\Gamma_{5,6}$	$\Gamma_{7,8}$
1/2	0	1
3/2	1	1
5/2	2	1
7/2	2	2
9/2	2	3
11/2	3	3
13/2	4	3
15/2	4	4
17/2	5	5

Tabla 1.3. Reglas de selección para las transiciones DE y DM para la simetría S_4 para configuraciones $4f^N$ con número impar de electrones.

DE			DM	
	$\Gamma_{5,6}$	$\Gamma_{7,8}$	$\Gamma_{5,6}$	$\Gamma_{7,8}$
$\Gamma_{5,6}$	α, σ	α, σ, π	α, σ, π	α, π
$\Gamma_{7,8}$	α, σ, π	α, σ	α, π	α, σ, π

1.1.3. Diagramas de niveles de energía: Parametrización fenomenológica de los efectos del ion libre y del campo del cristal

La simulación de los diagramas de niveles de energía de las configuraciones $4f^N$ ($N = 3$ y 13 , correspondientes a Nd^{3+} e Yb^{3+} , respectivamente) se lleva a cabo utilizando un modelo fenomenológico con un Hamiltoniano efectivo que permite separar de forma analítica los Hamiltonianos del ion libre H_{IL} y del campo del cristal H_{CC} , aunque el tratamiento de ambos tipos de interacción se realiza simultáneamente. La expresión general del Hamiltoniano del campo del cristal de un electrón (términos pares del potencial del campo del cristal) es:

$$H_{\text{CC}} = \sum_{k=2}^{4,6} \sum_{q=0}^k \left[B_q^k (C_q^k + (-1)^q C_{-q}^k) + i S_q^k (C_q^k - (-1)^q C_{-q}^k) \right] \quad (\text{Ec 1.16})$$

donde B_q^k y S_q^k son los parámetros del campo del cristal reales y complejos, respectivamente. El número y naturaleza de los parámetros depende de la simetría puntual de R^{3+} en la matriz cristalina, esto es, algunos de ellos se cancelan con ciertas simetrías, ya que como se indicó antes el Hamiltoniano del campo del cristal tiene que

ser invariante bajo todas las operaciones de simetría del grupo puntual. Así, si la simetría local contiene un eje de orden 4, como será el caso que nos ocupa, los únicos parámetros no nulos serán $B_{0,0}^2$, $B_{0,0}^4$, $B_{0,0}^6$, $B_{4,0}^6$ y S_4^6 .

Las matrices que han de diagonalizarse podrán desdoblarse en submatrices, según las RI correspondientes a la simetría puntual de R^{3+} . El mejor conjunto de parámetros del ion libre y del campo del cristal se obtiene por refinamiento de mínimos cuadrados de la función σ entre los niveles de energía observados y calculados utilizando los programas GROMINET¹⁵ e IMAGE¹⁶

$$\sigma = \left[\sum_i (E_o - E_c)_i^2 / (L - p) \right]^{1/2} \quad (\text{Ec. 1.17})$$

donde L es el número de niveles de energía observados experimentalmente, y p el número de parámetros que se ajustan en el cálculo.

La fuerza de la interacción del campo del cristal puede evaluarse utilizando los parámetros de las fuerzas del campo del cristal relativas de orden k, S_k ($k = 2, 4, 6$), y la fuerza total S_T ,^{17,18} definidas por las expresiones

$$S_k = \left\{ 1/(2k+1) \left[(B_0^k)^2 + 2 \sum_q [(B_q^k)^2 + (S_q^k)^2] \right] \right\}^{1/2} \quad (\text{Ec. 1.18})$$

$$S_T = \left[\frac{1}{3} \sum_k S_k^2 \right]^{1/2} \quad (\text{Ec. 1.18b})$$

La fuerza del campo del cristal es un invariante rotacional, y se ha demostrado que los desplazamientos en los centros de gravedad de los niveles de energía del ion libre debido al *mixing* de J están relacionados con este parámetro.¹⁹ Estas expresiones serán de utilidad para comparar la fuerza de la interacción del campo del cristal cuando no se puedan comparar directamente los parámetros del campo del cristal, en los casos en que las simetrías que se consideren sean diferentes, e impliquen diferentes parámetros. S_2 , S_4 y S_6 se denominan parámetros de fuerza de corto, medio y largo alcance,

¹⁵ P. Porcher, *Fortran Routine GROMINET for Simulation of Real and Complex Crystal Field Parameters on $4f^6$ and $4f^8$ Configurations* (1995).

¹⁶ P. Porcher, *Fortran Routines REEL and IMAGE for Simulation of d^N and f^N Configurations Involving Real and Complex Crystal-Field Parameters* (no publicado) París (1989).

¹⁷ N. C. Chang, J. B. Gruber, R. P. Leavitt, C. A. Morrison. *J. Chem Phys.* **76**, 3877 (1982).

¹⁸ M. Kibler, *Phys. Rev. Lett. A* **98**, 343 (1983).

¹⁹ R. P. Leavitt, *Phys. Rev. B* **35**, 9271 (1987).

respectivamente, ya que conectan esas cantidades con la extensión espacial del campo del cristal.

La simulación fenomenológica de las secuencias de niveles de energía, esto es, la parametrización de las interacciones del ion libre y del campo del cristal presenta un doble interés. Por un lado permite evaluar cuantitativamente si las predicciones del modelo teórico están cercanas a la realidad de los datos experimentales, para tratar de corregir y mejorar el modelo, si fuese posible. Los parámetros del campo del cristal tienen un importante papel como herramientas para clasificar los espectros de los lantánidos trivalentes.

Además, esta aproximación paramétrica puede ser el punto de partida para otros desarrollos. El comportamiento de un R^{3+} en un campo magnético débil, esto es el cálculo de la susceptibilidad paramagnética en función de la temperatura y de los valores g del factor de desdoblamiento magnético de los dobletes Kramers, en cada dirección cristalográfica, utiliza las funciones de onda asociadas a los niveles de energía.²⁰ Pero la utilización más importante de estas funciones de onda es el cálculo de las intensidades de las transiciones dipolares eléctricas.^{6,7}

Las interacciones del campo del cristal pueden estimarse mediante aproximaciones teóricas. Estas aproximaciones constituyen los diferentes métodos *ab initio* de cálculo de los parámetros del campo del cristal. Todos ellos utilizan los datos estructurales del compuesto, es decir, las posiciones de los iones en la red, y algunas propiedades físicas de cada ion, como su tamaño, polarizabilidad, etc. Newman señaló hasta diez factores a tener en cuenta²¹: Las cargas puntuales de los ligandos (primeros vecinos), la contribución del resto de la red cristalina, la polarización dipolar y cuadrupolar de los ligandos, el solapamiento entre las funciones de onda del catión central y sus ligandos, la penetración de la carga, la covalencia, la transferencia de carga (del catión central al ligando y viceversa), y una interacción triangular. En la literatura pueden encontrarse algunos ejemplos de cálculos muy completos.^{22, 23} El problema se hace más complicado cuando se consideran ligandos complejos (boratos, sulfatos,

²⁰ J. H. Van Vleck, *The Theory of the Electric and Magnetic Susceptibilities*, p.245. Oxford University Press, London (1932) / J. H. Van Vleck, *J. Appl. Phys.* **39** 365 (1968).

²¹ D. J. Newman. *Adv. Physics*, **20** 197 (1971).

²² M. Faucher, J. Dexpert-Ghys. P. Caro, *Phys. Rev. B* **21** 3689 (1980).

²³ M. V. Eremin, *Opt. Spectrosc.* **51** 136 (1981).

molibdatos, volframatos, vanadatos...), y se hace casi intratable cuando el material contiene ligandos orgánicos.

Obviamente ninguno de los modelos puede considerarse completo, y en general se utilizan para obtener conjuntos de parámetros del campo del cristal adecuados para iniciar los ajustes fenomenológicos de los mismos, ya que de no contar con este soporte la simulación de las interacciones del campo cristalino a partir de los datos experimentales sería más compleja, y sobre todo menos fiable. A continuación se exponen las ideas básicas de algunos de estos modelos.

1.1.4. Modelos semi-empíricos de cálculo de los parámetros del campo del cristal

1.1.4.1. Modelo electrostático de cargas puntuales (*Point charge electrostatic model PCEM*)

Es el más antiguo entre los modelos aditivos del campo cristalino. Fue ideado por Bethe¹¹ y desarrollado por Hutchings²⁴ y Figgis.²⁵ La hipótesis básica de PCEM es que el campo electrostático sobre el metal central se genera por cargas puntuales negativas alrededor del mismo, distribuidas de acuerdo con su simetría puntual. Las cargas negativas están situadas en las posiciones atómicas de los ligandos. La perturbación del ion central es puramente electrostática, despreciándose cualquier contribución covalente. La expresión de los parámetros del campo del cristal en PCEM es

$$B_q^k = \langle r^k \rangle A_q^k \quad (\text{Ec.1. 19})$$

donde $\langle r^k \rangle$ representa la integral radial,^{26,27} y A_q^k es la ‘suma sobre la malla’

$$A_q^k = e^2 \frac{(k+q)!}{(k-q)!} \sum_{j=1}^{\infty} \frac{g_j}{\rho_j^{k+1}} \frac{(1-x_j^2)^{-q/2}}{2^k k!} \frac{d^{k-q}(x_j^2-1)^k}{dx^{k-q}} e^{-iq\beta}. \quad (\text{Ec. 1.20})$$

En esta expresión, e es la carga del electrón, g es la carga (nominal, efectiva o ‘factor de carga’) del átomo j , ρ es la distancia al centro, x_j es el coseno director ($\cos \alpha$) sobre el eje principal z y β el ángulo en el plano (x,y) . La suma se efectúa sobre un gran número de átomos, teóricamente infinito.

²⁴ M. T. Hutchings, *Solid Stat. Phys.* **12**, 237 (1964).

²⁵ B. N. Figgis. “*Introduction to Ligand Fields*”. Interscience Publishers, New York (1966).

²⁶ A. J. Freeman, R.E. Watson. *Phys. Rev.* **127**, 2058 (1962).

²⁷ A. J. Freeman, J.P. Desclaux, *J. Magn. Mater.* **12**, 11 (1979).

1.1.4.2. Modelo de solapamiento angular (Angular Overlap Model AOM)

Este modelo es una extensión a los electrones f del modelo originalmente propuesto para electrones d .^{28,29,30} Es la aproximación más ‘química’ entre estos modelos. Propone que la energía de antienlace del orbital molecular creado entre el catión central y el ligando es

$$E = \sigma * \Xi^2 \quad (\text{Ec. 1.21})$$

El interés de este modelo radica en que considera las expresiones de los orbitales f directamente leídas de la tabla de caracteres de los grupos puntuales de simetría, lo que permite relacionar el resultado a la RI de un nivel, y en consecuencia al enlace clásico σ , π y δ de los elementos d , más el enlace ϕ específico de los orbitales f . Adicionalmente se ha demostrado la equivalencia entre este modelo y PCEM.^{32, 31}

1.1.4.3. Modelo de superposición (Superposition model SM)

En el modelo formulado por Newman²¹ la expresión de B_q^k es

$$B_q^k = \langle r^k \rangle \frac{4\pi}{2k+1} \sum_j Y_q^{k*}(j) \overline{A_k}(R_j) \left(\frac{R_0}{R_j} \right)^{t_k}. \quad (\text{Ec. 1. 22})$$

En este modelo sólo se considera la primera esfera de coordinación de R^{3+} . Hay una dependencia de B_q^k con la distancia, siendo R_0 la distancia más corta entre R^{3+} y el ligando en la red cristalina. Este modelo puede identificarse estrictamente con PCEM si t_k es $2k+1$. t_k se calcula de acuerdo con el tipo y número de interacciones consideradas y no necesariamente es entero. La aportación más importante del modelo es que cada ligando aporta una contribución específica, que puede utilizarse independientemente del compuesto que se considere.

1.1.4.4. Modelo de cargas efectivas (Effective charge model ECM)

El modelo ECM o de ‘tres parámetros’ formulado por Morrison³² propone la siguiente expresión de B_q^k

$$B_q^k = (1 - \sigma_k) \frac{\langle r^k \rangle}{\tau_k} A_q^k \quad (\text{Ec. 1.23})$$

²⁸ C. K. Jørgensen, *Adv. Chem. Phys.* **3**, 33 (1963) / C.E. Schäffer, *Struct. Bond.* **5**, 68 y refs. (1969).

²⁹ C. K. Jørgensen, *Acta Crystall. B-Stru.* **25**, 2670 (1969).

³⁰ C. E. Schäffer, *Struct. Bond.* **14**, 69 (1972).

³¹ M. R. Kibler, *Int. J. Quantum Chem.* **9**, 403 (1975).

³² C. A. Morrison, *Lectures on Crystal Field Theory*, Harry Diamond Laboratory-SR-82-8 Report (1982).

Esta ecuación difiere de PCEM en la expresión tanto de la parte radial como de la angular: i) Las integrales radiales $\langle r^k \rangle$ no representan toda expansión espacial de los orbitales f , por tanto se introduce un factor de corrección τ^k que varía linealmente con el número de electrones; ii) Se introduce el factor de apantallamiento σ_k en la expansión multipolar del potencial del campo del cristal,³³ que, como τ^k depende linealmente del número de electrones f ; iii) Se considera el grado de covalencia por medio de una carga efectiva para todos los tipos de átomos. iv) El baricentro de la carga en R^{3+} -ligando ($R-I$) se desplaza ligeramente según el grado de covalencia, y se corrige con la relación $R_{R-I}(\text{efectiva}) = \eta R_{R-I}(\text{real})$.

El sumatorio se extiende sobre *todos* los átomos de la red cristalina. Es importante señalar que los parámetros del campo del cristal de cuarto y sexto orden convergen rápidamente cuando la distancia R^{3+} -ligando aumenta, mientras que los de segundo orden suelen converger considerando distancias por encima de 100 Å.

1.1.4.5. Modelo de solapamiento sencillo (Simple Overlap Model SOM)

El Modelo de Solapamiento Sencillo SOM,^{34,35} es una alternativa a los anteriores modelos, que permite, de forma sencilla, la evaluación de las interacciones sobre el ion central a partir de los datos estructurales del cristal considerado. En SOM se supone que i) la energía de interacción del ion $4f$ en un entorno químico se produce por cargas uniformemente distribuidas sobre pequeñas regiones centradas alrededor del punto medio de la distancia R_μ desde el catión central al μ -ésimo ligando; ii) la carga total en cada región es $-g_\mu e \rho_\mu$, donde ρ_μ es la magnitud de la integral de solapamiento total entre el catión central y el μ -ésimo ligando; iii) el solapamiento depende del tipo de ligando, y para un tipo determinado de ligando, de la distancia al catión central, escribiéndose en función de la distancia más corta R_0 : $\rho_\mu = \rho_0 (R_0/R_\mu)^N$, donde el valor de N se toma de habitualmente como $N=3.5$.

Los parámetros del campo del cristal se definen en SOM por la siguiente expresión:

$$B_q^k = \langle r^k \rangle \sum_{\mu} \rho_{\mu} \left(\frac{2}{1 \pm \rho_{\mu}} \right)^{k+1} A_q^k(\mu) \quad (\text{Ec. 1. 24})$$

³³ R. M. Sternheimer, M. Blume, R.F. Peierls, *Phys. Rev.* **173**, 376 (1968).

³⁴ O. L. Malta, *Chem. Phys. Lett.* **87**, 27 (1982).

³⁵ O. L. Malta, *Chem. Phys. Lett.* **88**, 353 (1982).

donde $\langle r^k \rangle$ es el valor que se espera para la potencia k -ésima de la función de onda radial $R_{n\ell}$ del orbital $n\ell$ del ion lantánido, esto es:

$$\langle r^k \rangle = \int_{r=0}^{\infty} R_{n\ell}^2(r) r^k dr \quad (\text{Ec. 1.25})$$

A_q^k son las sumas sobre la red de las cargas:

$$A_q^k = C_q^k \sum_{\mu} \frac{g_{\mu} e^2}{R_{\mu}^{k+1}}, \quad (\text{Ec. 1.26})$$

que tienen en cuenta las propiedades de simetría del sitio del lantánido, incluyendo también la carga efectiva atribuida al ligando, siendo C_q^k los anteriormente mencionados tensores esféricos, relacionados con los armónicos esféricos $Y_q^k(\Omega_{\mu})$ por

$$C_q^k = \left(\frac{4\pi}{2k+1} \right)^{1/2} Y_q^k(\Omega_{\mu}). \quad (\text{Ec. 1.27})$$

En la ecuación (1.27) la suma sobre μ está restringida a los primeros vecinos, esto es, a todos los ligandos de la primera esfera de coordinación. Los datos cristalográficos necesarios son únicamente los de las posiciones de los ligandos más próximos, y las integrales radiales $\langle r^k \rangle$ ²⁹ no llevan la corrección de la expansión espacial. El signo \pm del denominador permite diferenciar los tamaños de los iones, así si el radio iónico del lantánido es superior al del ligando, se tomará el signo $+$, y el signo $-$ en el caso inverso. El programa SOM determina, además, la fuerza del campo del cristal, total o para cada rango k de los parámetros.¹⁷

Entre todos los modelos históricamente importantes de cálculo *ab initio* de los parámetros del campo del cristal,³⁶ SM, AOM, modelos electrostáticos entre los que se incluyen PCEM, y la versión fuertemente modificada ECM, únicamente AOM y SM permiten la interpretación de los parámetros del campo del cristal en términos de una conexión con la naturaleza del ligando y sus coordenadas. También permiten la clasificación de los ligandos en función de su covalencia relativa, idea que también aparece en SOM. Cuando se analizan los resultados de la aplicación de estos modelos,³⁷ se manifiesta claramente el importante papel de la ionicidad del enlace metal-ligando en una simulación ‘correcta’: Mientras que para compuestos esencialmente iónicos todos los modelos reproducen adecuadamente los parámetros del campo cristalino, cuando se consideran compuestos más covalentes, PCEM falla, y SM no llega a reproducir los

³⁶ D. Garcia, M. Faucher, *Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths* vol 21, p. 263. Ed. K.A. Gschneidner Jr, L. Eyring. North Holland, Amsterdam, y ref. (1995).

³⁷ P. Porcher, M. Couto dos Santos, O. Malta, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **1**, 397 (1999).

parámetros de segundo orden. Parece que ECM proporciona estimaciones adecuadas de los efectos del campo del cristal en muchos casos, pero su limitación radica en su dificultad para simular los parámetros de compuestos donde aparezcan complejos catiónicos altamente covalentes, tipo $(R^{3+}-O)_n^{n+}$. Desde este punto de vista SOM parece tener una aplicación mucho más versátil. Tal como se ha indicado, su gran ventaja radica en la consideración de sólo los primeros vecinos, que tiene importancia práctica cuando se estudian compuestos con ligandos ‘grandes’. Por el contrario, ECM necesita una suma de cargas sobre la red en un radio de 100 Å para los parámetros de segundo orden. Para SOM las cargas efectivas no son muy diferentes de las que se consideran en ECM. Ambos modelos introducen un desplazamiento de las cargas a lo largo de la distancia metal-ligando, que puede relacionarse con la covalencia, pero SOM conecta este desplazamiento con el solapamiento entre el metal y el ligando, pero no aparece como un parámetro. Finalmente, SOM puede utilizarse también para compuestos con elementos *5f* o *3d*. Este modelo, muy simplificado cuando comparamos la lista de interacciones que habría que considerar en un material dado, nos proporciona sin embargo los parámetros del campo del cristal con un orden de magnitud razonable cuando se comparan con sus determinaciones fenomenológicas. En los últimos años SOM se ha probado en una amplia variedad de matrices con lantánidos, en monocristales,^{38,39,40, 41, 42, 43, 44} y también en polvo policristalino,⁴⁵ materiales en los que la simetría puntual del sitio ocupado por R^{3+} va desde la simetría tetragonal S_4 , a la monoclinica C_2 , para los que las interacciones del campo del cristal y del ion libre eran conocidas tan precisamente como es posible.

³⁸ C. Zaldo, M. Rico, C. Cascales, M. C. Pujol, J. Massons, M. Aguiló, F. Díaz, P. Porcher, *J. Phys.-Condens Mat.* **12**, 8531 (2000).

³⁹ A. Méndez-Blas, V. Volkov, C. Cascales, C. Zaldo, *J. Alloy. Comp.* **323-324**, 315 (2001).

⁴⁰ M. C. Pujol, C. Cascales, M. Rico, J. Massons, F. Díaz, P. Porcher, C. Zaldo, *J. Alloy. Comp.* **323-324**, 321 (2001).

⁴¹ C. Cascales, P. Porcher, J. Fernández, A. Oleaga, R. Balda, E. Diéguez, *J. Alloy. Comp.* **323-324**, 260 (2001).

⁴² C. Cascales, C. Zaldo, U. Caldiño, J. García Solé, Z. D. Luo, *J. Phys.-Condens Mat.* **13**, 8071 (2001).

⁴³ M. Rico, V. Volkov, C. Cascales, C. Zaldo, *Chem. Phys.* **279**, 73 (2002).

⁴⁴ A. Méndez-Blas, M. Rico, V. Volkov, C. Zaldo, C. Cascales, *Mol. Phys.* **101**, 941 (2003).

⁴⁵ C. Cascales, C. Zaldo, *J. Solid State Chem.* **171**, 262 (2003).

1.1.4.6. Modelo semi-empírico SOMPLUS incluyendo los ligandos de la segunda esfera de coordinación

Para tratar el caso especial de cristales ‘desordenados’ se ha escrito el programa SOMPLUS,⁴⁶ como extensión del programa SOM. En SOMPLUS se introducen las posiciones cristalográficas de los cationes vecinos al que consideramos ‘catión central’, lo que nos permite - aunque la teoría de SOM no prevé esta hipótesis-, la evaluación de la contribución eventual de una segunda esfera de coordinación, catiónica, sobre el campo del cristal del lantánido R^{3+} en un sitio puntual determinado. Esta técnica presenta interés en el caso de matrices donde existan ocupaciones parciales de una posición cristalográfica por diferentes átomos, que conllevan diferentes distribuciones atómicas en el entorno de dicha posición (desorden a corto alcance), o si se quiere tener en cuenta una compensación de carga que puede imaginarse situada en una posición dada.

El caso que se presenta corresponde a los cristales desordenados $\text{NaT}(\text{WO}_4)_2$ con $T^{3+} = \text{La}^{3+}, \text{Y}^{3+}, \text{Gd}^{3+}$ y Lu^{3+} . Los dos tipos de centros ópticos que resultan de la sustitución del T^{3+} por Yb^{3+} estarán rodeados, en cada caso, por Na^+ y/o T^{3+} a distancias idénticas, pero con diferente carga efectiva. Este hecho diferencia, desde el punto de vista de la interacción del campo del cristal, cada uno de los posibles entornos de Yb^{3+} para ambos sitios puntuales. El desarrollo completo del modelo SOMPLUS al caso del cristal $\text{NaLa}(\text{WO}_4)_2$ dopado con Nd^{3+} se discutirá en el último Capítulo de esta Memoria.

1. 2. Generación de pulsos láser ultracortos

1.2.1. Relación entre la duración del pulso y la anchura espectral

Los pulsos láser ultracortos (en el rango de los femtosegundos, fs) se generarán utilizando cavidades láser que operen de forma que se produzca el bloqueo o anclaje de modos (*mode locking*) longitudinales, también denominados modos axiales o modos del

⁴⁶ P. Porcher. *SOMPLUS* Programa para el cálculo semi empírico de los parámetros del campo del cristal, incluyendo los ligandos de la segunda esfera de coordinación, París (2001).

resonador láser. Estos pulsos se caracterizan, además de por su corta duración, por poseer un ancho espectro y alta intensidad de pico, y pueden formar trenes de pulsos con alta velocidad de repetición. Veamos primeramente la relación existente entre la anchura espectral y la duración del pulso.

La evolución temporal del campo eléctrico, E , de una onda plana monocromática sigue una función sinusoidal que se extiende indefinidamente en el tiempo. Un pulso se puede construir simplemente multiplicando la función sinusoidal por una función gaussiana,

$$E(t) = A \exp(-2 \ln 2 (\frac{t}{\tau})^2) \cdot \sin(2\pi v_0 T + \phi) \quad (\text{Ec. 1. 28})$$

expresión que describe el campo eléctrico en función del tiempo, donde v_0 es la frecuencia de oscilación, ϕ es la fase de la oscilación y τ la duración del pulso.

Su transformada de Fourier se define como la función

$$E(v) = \int_{-\infty}^{\infty} \exp(-i2\pi vt) E(t) dt \quad (\text{Ec. 1.29})$$

cuyo módulo al cuadrado proporciona el espectro de intensidad óptica, y su fase es la llamada fase espectral. En el presente contexto, el límite de la transformada de Fourier se entiende como el límite inferior posible de la duración de un pulso para el espectro óptico de dicho pulso, esto es, que $\Delta t \Delta v$ llegase a ser $1/2$. Desde el punto de vista experimental, la definición más comúnmente utilizada para definir la duración de un pulso hace referencia a la anchura espectral medida a mitad de altura (FWHM) en el espectro de intensidad óptica (o de forma más precisa, la FWHM de la densidad de potencia espectral del campo eléctrico emitido, en términos de frecuencia o de longitud de onda). Por ello, la relación anterior (conocida como producto de las anchuras temporal y espectral del pulso) se suele escribir como $\tau \Delta v \geq K$, donde K es un número que depende de la forma del pulso. La Tabla 1.4 muestra los valores de K para diferentes formas simétricas de un pulso.

Tabla 1.4. Valores de K para diferentes formas de pulso en la desigualdad $\Delta t \Delta \nu \geq K$. Tomando Δt y $\Delta \nu$ como la anchura total a mitad de altura (FWHM) temporal y espectral del pulso respectivamente.

Forma del pulso	K
Gausiana	0.441
Exponencial	0.140
Secante hiperbólica	0.315
Rectangular	0.892
Lorentziana	0.142

La condición del límite de la transformada es equivalente a la condición de fase espectral independiente de la frecuencia, que conduce a la máxima potencia en el pico. Ya que el pulso se generó a partir de una función sinusoidal, en el límite de la transformada de Fourier, la frecuencia instantánea del pulso definida como

$$\nu(t) = \frac{1}{2\pi} \frac{d\phi}{dt} \quad (\text{Ec. 1.30})$$

sería única e independiente del tiempo, ν_0 , si se asume ϕ constante. En realidad, no existe ninguna fuente de luz capaz de generar radiación monocromática, y un láser emite radiación cuasimonocromática, Figura 1.1a. Como se ve en la Figura 1.1b el espectro de una onda cuasi-monocromática corresponde con una función que tiende a una delta de Dirac centrada en la frecuencia de la onda monocromática, ν_0 .

Por extensión de lo anterior, se podría considerar un tren infinito de tales pulsos, regularmente espaciados, asumiendo que los pulsos son mutuamente coherentes, lo que es en general cierto en gran medida para los trenes de pulsos generados en los láseres con modos bloqueados. El espectro de Fourier del tren de pulsos consistirá (en teoría, sin considerar el ruido láser) en una banda centrada a la misma frecuencia que la monocromática, y formada por una serie en líneas, cuyo espaciado es la frecuencia de repetición del pulso, esto es la inversa del espaciado temporal entre los pulsos. La Figura 1.2a muestra la evolución temporal de E en una serie de pulsos con una frecuencia de repetición ν_p .

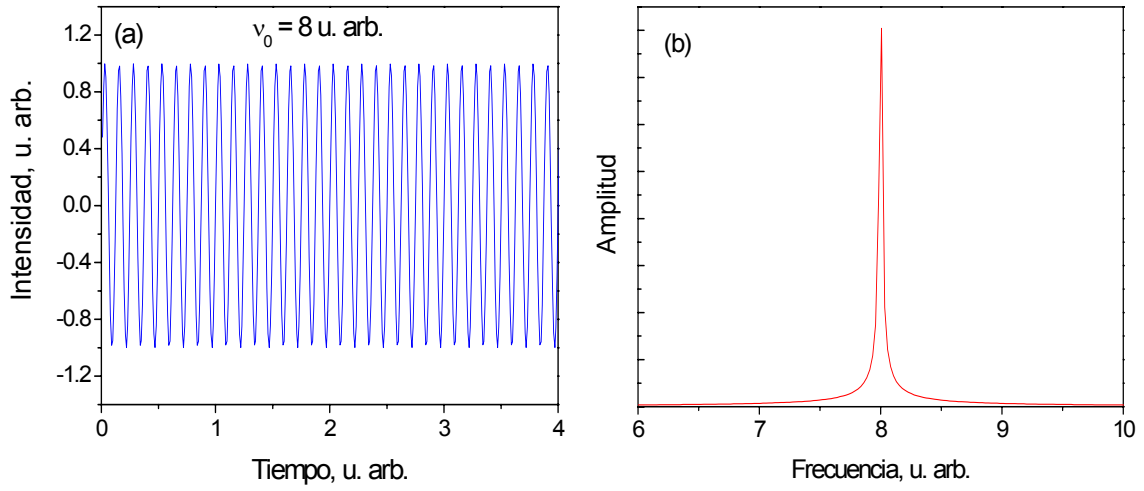


Figura 1.1. (a) Representación esquemática de la evolución temporal del campo eléctrico de una onda cuasi-monocromática. (b) Módulo de su transformada de Fourier.

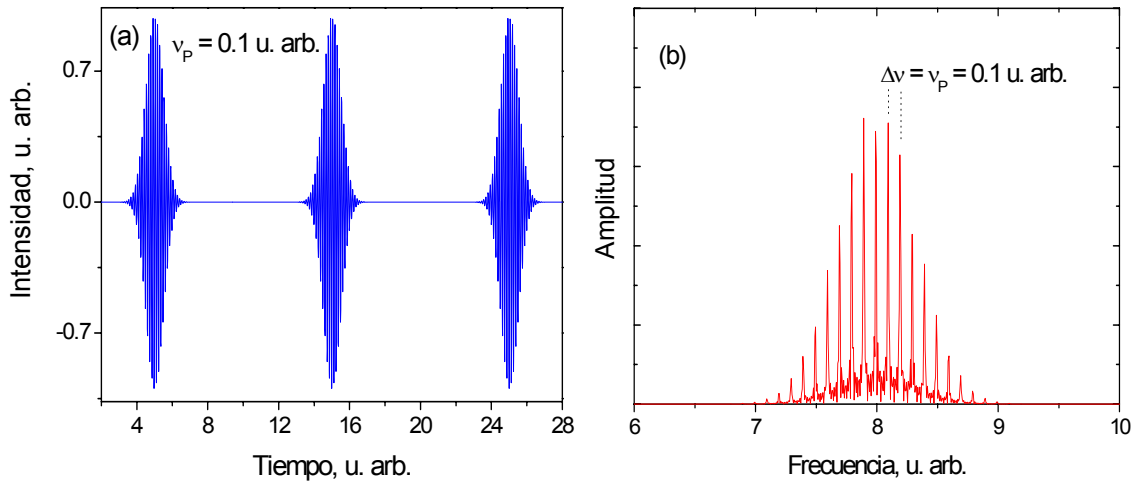


Figura 1.2. (a) Evolución temporal del campo eléctrico en un tren de pulsos (b) Módulo de la transformada de Fourier de la onda mostrada arriba.

Por tanto, comparando las Figuras 1.1b y 1.2b la anchura espectral de una luz pulsada es mayor que la de la onda plana monocromática y cuanto más corta es la duración de los pulsos más ancho es el espectro de frecuencias asociado a esos pulsos.

1.2.2. Modos longitudinales en la cavidad láser

La existencia de modos longitudinales es la característica más importante de una cavidad óptica cuando se trata de generar pulsos ultracortos. Para que tenga lugar la oscilación láser dentro de la cavidad la onda debe auto-replicarse después de dos reflexiones, de forma que los campos eléctricos interfieran constructivamente y se sumen en fase. Cuando la onda electromagnética que se propaga entre dos espejos paralelos se suma constructivamente con la que lo hace en dirección contraria, los espejos forman la cavidad resonante, y las ondas resultantes son las llamadas ondas estacionarias. Para que exista una onda estacionaria en una cavidad óptica es necesario que se verifique que el doble de la longitud de la cavidad (L) sea un número entero (m) de veces la longitud de onda ($\lambda = c/v$) de la luz en dicha cavidad. Todas las demás frecuencias de la luz interfieren destructivamente. Los conjuntos discretos de frecuencias v en la cavidad óptica que se forman directamente de esas ondas estacionarias son los llamados modos longitudinales,

$$m\lambda/2 = L, \quad v = \frac{mc}{2L} \quad (\text{Ec. 1.30})$$

De dicha condición se obtiene la separación en frecuencia Δv de dos modos adyacentes ($\Delta m = 1$). Considerando la velocidad v_g con la que el máximo de la envolvente de un pulso se propaga en el medio, el inverso de esta separación corresponde al tiempo T_R , denominado periodo de repetición, que tarda un pulso en recorrer, ida y vuelta, la cavidad.

$$\Delta v = \frac{v_g}{2L}, \quad T_R = 2L/v_g \quad (\text{Ec. 1.31})$$

Aunque hay un número muy elevado de modos longitudinales en la cavidad, sólo pueden oscilar aquellos para los que exista ganancia láser a su frecuencia específica. La Figura 1.3 muestra cómo sólo los modos cuyas frecuencias están dentro de la banda de ganancia láser pueden ser amplificadas. Resulta evidente que cuanto mayor sea la anchura de la banda de ganancia láser mayor es el número de modos disponibles que pueden contribuir al espectro láser de salida, y que es la combinación de ambos aspectos,

la anchura de la banda de ganancia y el número de modos longitudinales que pueden oscilar, la que determina el espectro láser de salida.

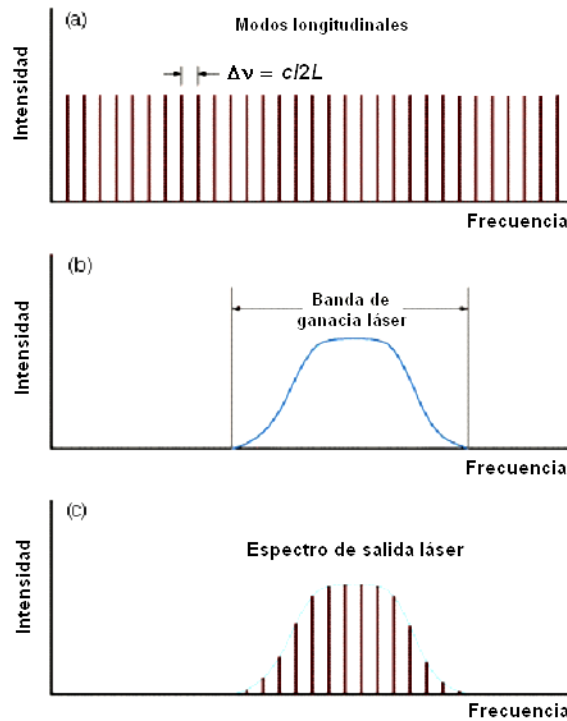


Figura 1.3 a) Representación esquemática de los modos longitudinales en una cavidad óptica espaciados según la Ec. 1.31. b) Ganancia láser del medio. c) Sólo los modos cuya frecuencia corresponde con la banda de ganancia láser son amplificados.

1.2.3. Generación de pulsos láser ultracortos

El bloqueo de modos o *mode-locking* es una técnica de obtención de pulsos láser ultracortos. En principio, en una cavidad láser oscilan simultáneamente todas las frecuencias de la cavidad que tienen ganancia láser mayor que las pérdidas de la cavidad. En esta situación, llamada régimen libre de multi-modos, los modos oscilan con diferencias de fase aleatorias, lo que produce entre ellos una fuerte competición para su amplificación mediante la emisión estimulada. Esta competición origina grandes fluctuaciones en las amplitudes de los modos, es decir, en la intensidad de salida. El fundamento del bloqueo de modos consiste en la organización de los modos de tal forma que sus fases relativas sean constantes, lo que es equivalente por transformada de

Fourier a que la intensidad de salida del láser consista en una serie periódica de pulsos, que son el resultado de la oscilación de la onda, ida y vuelta, en la cavidad. Las técnicas de bloqueo de modos emplean un dispositivo en la cavidad, bien un elemento activo (un modulador óptico) o un elemento pasivo no lineal (un absorbente saturable), que establecen un balance entre los diferentes efectos que influyen en el pulso que circula por la cavidad de tal forma que sus parámetros resulten inalterados o prácticamente constantes en el recorrido completo de la cavidad. Cada vez que el pulso llega al espejo acoplador de salida, se emite un pulso láser, de forma que se genera un tren de pulsos. Mientras que el periodo de repetición T_R , que corresponde al tiempo que el pulso tarda en recorrer ida y vuelta la cavidad, es generalmente de varios nanosegundos, la duración del pulso τ_p es mucho menor, típicamente en el rango de los pico- a los femtosegundos. El dispositivo modulador de las pérdidas en la cavidad se utiliza para recoger la luz láser en pulsos cortos alrededor del mínimo de la modulación de la pérdida con un periodo dado por T_R , esto es, si el dispositivo modula los modos con una frecuencia igual o muy próxima al intervalo $\Delta\nu$ de separación en frecuencia entre modos adyacentes, entonces la amplificación en el medio láser resulta en un acoplamiento entre cada modo con sus modos adyacentes. Los dos principales métodos de bloqueo de modos, activo y pasivo, para la generación de pulsos ultracortos están basados en estas ideas.

Si se considera el dominio temporal, la competición entre las ondas que se propagan ida y vuelta en la cavidad supone que los máximos inicialmente más intensos crecerán mucho más a expensas de los menores. Si se escogen las condiciones correctamente se podrá conseguir un único pulso concentrado, que contenga toda la energía de la cavidad. Esta es la situación de bloqueo de modos: en el dominio temporal seleccionar un máximo con una única intensidad equivale en el dominio de la frecuencia a establecer una relación entre las fases de los modos longitudinales, véanse los diagramas de la Figura 1.4.

En las dos secciones siguientes se analizarán las características de los métodos de bloqueo activo y pasivo de modos. La variante que en este último régimen utiliza el efecto no lineal Kerr del medio, en este caso bloqueo de modos por efecto de lente Kerr (Kerr Lens Mode Locking KLM), se describirá en un Capítulo 7, cuando se analice la no linealidad óptica de los cristales estudiados.

1.2.3.1. Bloqueo activo de modos (*active mode-locking*)

Se trata de una técnica que utiliza una señal externa aplicada a un modulador de las pérdidas situado dentro de la cavidad. Típicamente se utiliza un modulador electroóptico, acustoóptico o un dispositivo Mach-Zehnder. Los pulsos ultracortos se generan cuando la modulación se sincroniza con el T_R de la cavidad láser. Mediante esta técnica se consiguen pulsos generalmente de 10 – 50 ps de duración.

El método más común es el uso de un modulador acustoóptico, que induce una modulación sinusoidal de la amplitud de cada modo longitudinal. Si la frecuencia de la modulación se hace cercana a la separación de frecuencia entre los modos $\Delta\nu$, las oscilaciones laterales resultarán muy cercanas a los modos adyacentes de un modo longitudinal determinado. El uso más eficiente de la energía en el medio de ganancia supone el anclaje de las fases de los modos longitudinales con sus adyacentes, que a su vez supone un bloqueo de fase global sobre toda la distribución espectral.

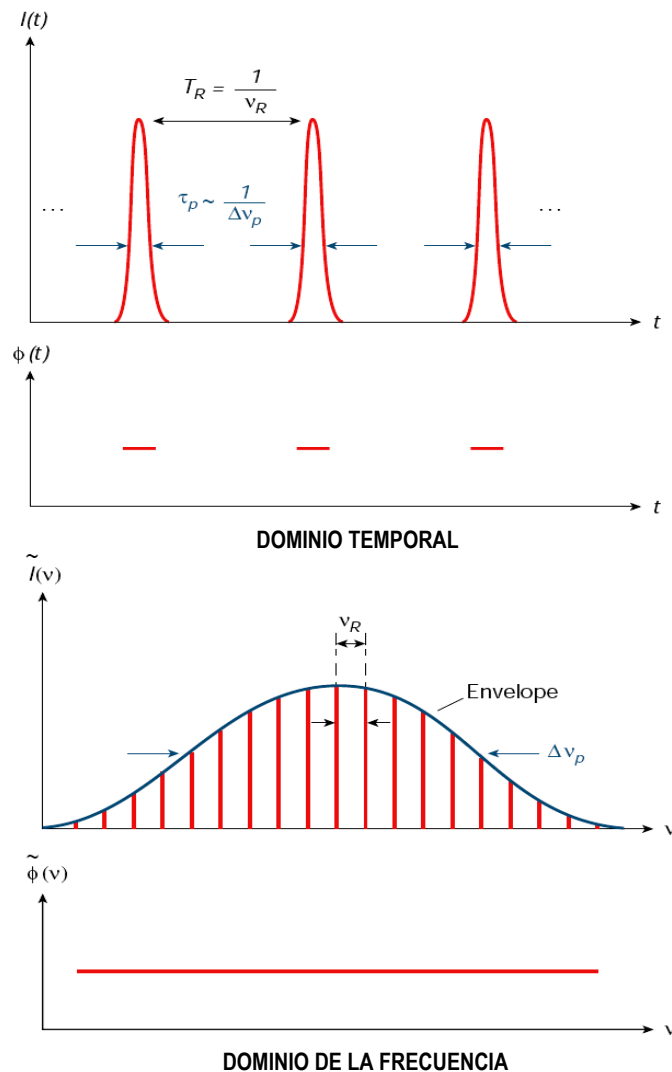


Figura 1.4. Fundamentos del bloqueo de modos en la generación de pulsos láser ultracortos.

En el dominio temporal el modulador tendría el papel equivalente a un *shutter*. La Figura 1.5 muestra cómo un pulso perfectamente ajustado en tiempo pasa por el modulador en el momento exacto en que las pérdidas son mínimas. Los laterales del pulso se solapan ligeramente con la modulación, y así experimentan una pequeña atenuación, lo que efectivamente acorta el pulso ligeramente en cada recorrido completo de la cavidad. Este acortamiento está limitado al rango de los picosegundos.

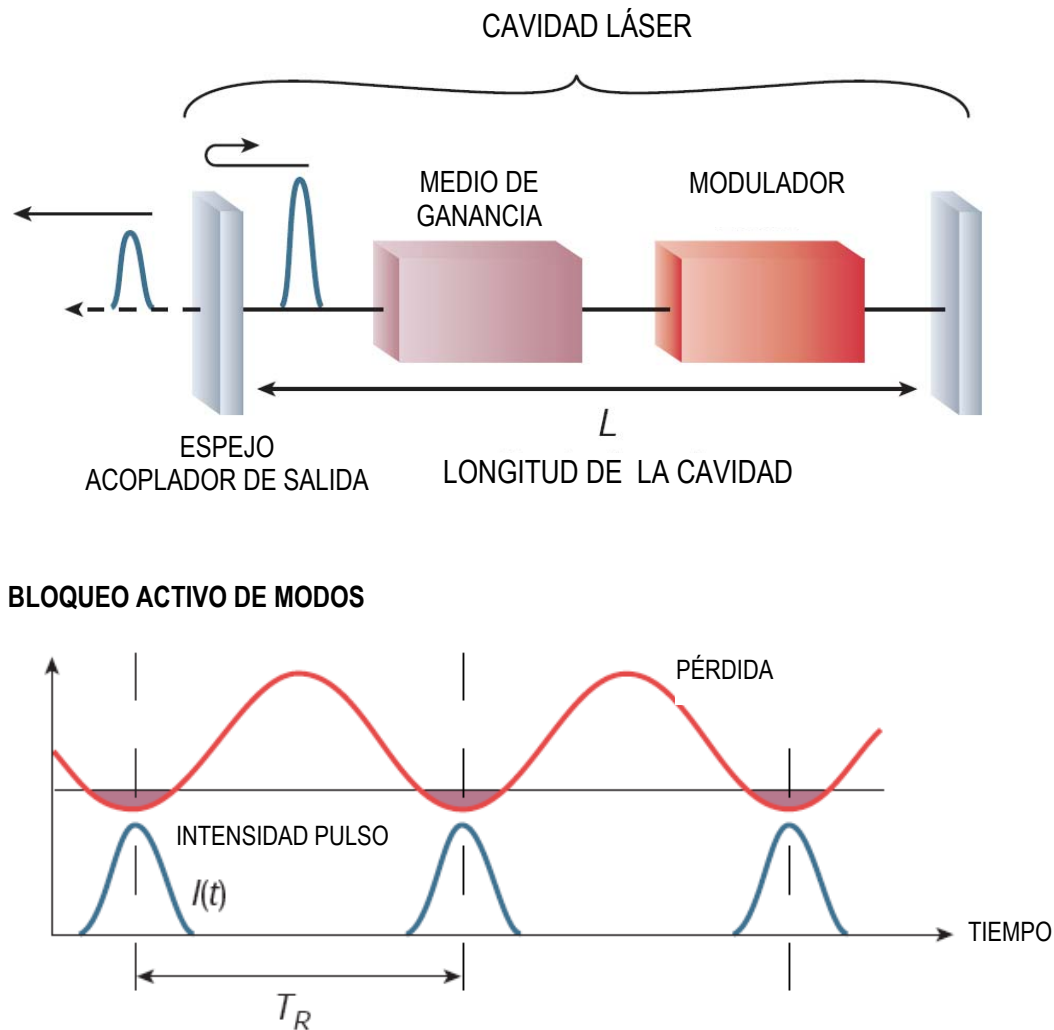


Figura 1.5. a) Posición de un modulador en un esquema de láser con bloqueo activo de modos. b) Evolución temporal de la intensidad espectral y de las pérdidas en una cavidad operando con bloqueo activo de modos.

1.2.3.2. Bloqueo pasivo de modos (*passive mode-locking*)

El bloqueo o anclaje pasivo de modos utiliza un absorbente saturable en la cavidad láser, que no necesita de una señal moduladora externa para funcionar. Un absorbente saturable básicamente consiste en un dispositivo con absorción de la luz decreciente con la intensidad creciente de la misma, que trabaja absorbiendo la luz hasta su saturación, momento en el que emite toda la luz absorbida anteriormente en un tiempo muy corto. De este modo, este sistema introduce una automodulación en la amplitud de frecuencia igual a $\Delta\nu$ que permite la generación de los pulsos ultracortos. Los pulsos generados mediante esta técnica son significativamente más cortos que en el caso del bloqueo activo de modos debido a que un absorbente saturable puede modular las pérdidas de la cavidad más rápidamente que cualquier modulador electrónico. La Figura 1.6a muestra un esquema con el *set-up* de una cavidad láser con un absorbente saturable para el funcionamiento con bloqueo pasivo de modos, y en 1.6b se muestra la evolución temporal de la intensidad espectral y la modulación de las pérdidas en este régimen de generación de pulsos ultracortos.

La absorción saturable está relacionada con una transición interbanda: un semiconductor absorbe luz cuando la energía de los fotones absorbidos es suficiente para excitar los portadores, los electrones, la banda de valencia a la de conducción. Inicialmente se produce una rápida relajación por termalización dentro de las bandas de valencia y de conducción, en un tiempo de entre 50 a 100 fs, y después, a menudo en una escala de tiempo de decenas o centenas de picosegundos, los portadores se recombinan, a menudo con la ayuda de defectos en el cristal. Para intensidades ópticas bajas, el grado de excitación electrónica es pequeño, y la absorción no llega a saturarse. Con fuertes intensidades ópticas, sin embargo, los electrones pueden acumularse en la banda de conducción, así que los estados iniciales para la transición de absorción están vacíos mientras que los estados finales están ocupados (situación conocida como bloqueo de Pauli). Por tanto, la absorción se reduce. Después de la saturación con un pulso corto, la absorción se recupera, primero parcialmente debido a la relajación térmica intrabanda, y después ya completamente vía recombinación, véase la Figura 1.8.

Los parámetros clave en un absorbente saturable son el rango de longitud de onda en el que absorbe, su respuesta dinámica, esto es, la rapidez con que se recupera, y su intensidad de saturación y fluencia, esto es, la intensidad o densidad de energía del pulso a la que satura. Se necesitarán absorbentes saturables que muestren este efecto a

las intensidades que normalmente se encuentran en las cavidades de láseres de estado sólido, y los absorbentes saturables de semiconductores son muy adecuados para ello. En efecto, en el pasado los absorbentes saturables que se utilizaban eran colorantes orgánicos, con tiempos de vida media cortos, alta toxicidad y manejo problemático y complicado. Los materiales semiconductores, sin embargo, pueden absorber en un rango muy amplio de longitudes de onda (del visible al IR medio). También se puede controlar el tiempo de recuperación de la absorción y fluencia de saturación. Se integran en la estructura de un espejo (un espejo de Bragg), con capas alternativas de dos materiales ópticos diferentes, con espesores ópticos correspondientes a un cuarto de la longitud de onda para la cual se diseña el espejo, y se denominan SESAM,⁴⁷ véase el esquema de la Figura 1.7. En la actualidad los SESAM son los absorbentes saturables más ampliamente utilizados. El SESAM opera en reflexión, así que la reflectividad aumenta al aumentar la intensidad de los pulsos que llegan al mismo, véanse las Figuras 1.8 y 1.9. Durante la pasada década se ha mejorado muy considerablemente el diseño de estos dispositivos, su procedimiento de fabricación, y la reproducibilidad en su uso a largo plazo.

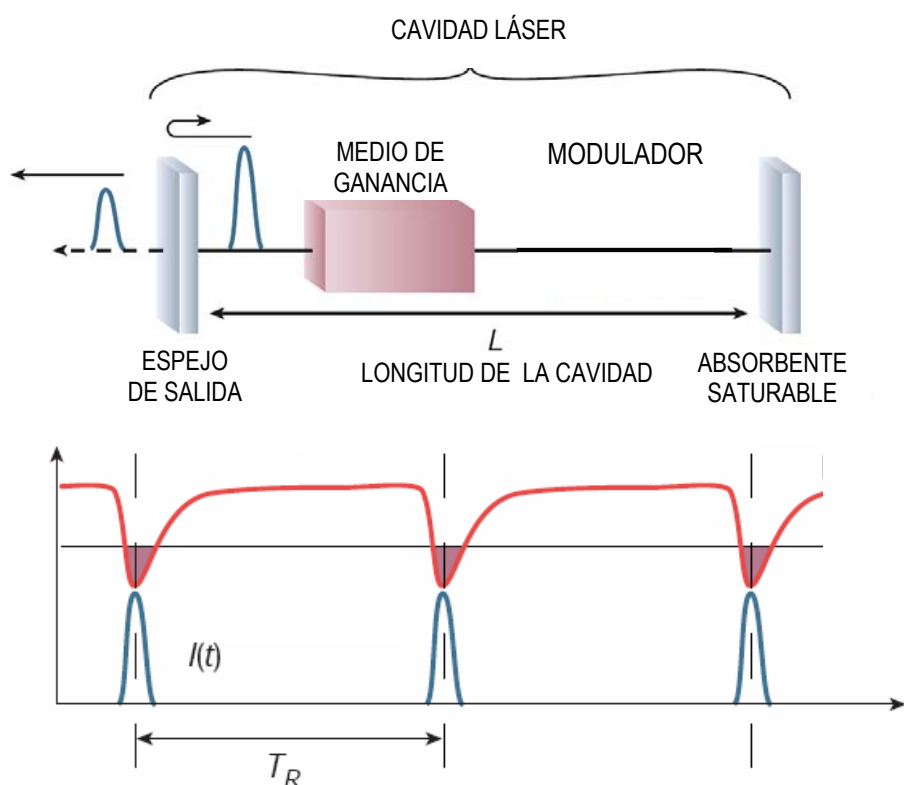


Figura 1.6. a) Posición del absorbente saturable en un esquema de láser con bloqueo pasivo de modos. b) Evolución temporal de la intensidad espectral y de las pérdidas en una cavidad operando con bloqueo pasivo de modos.

⁴⁷ U. Keller et al., Semiconductor saturable absorber mirrors (SESAMs) for femtosecond to nanosecond pulse generation in solid-state lasers, *IEEE J. Sel. Top. Quantum Electron.* **2**, 435 (1996).

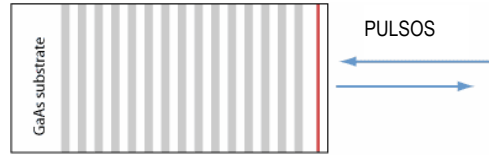


Figura 1.7. Estructura de un SESAM típico para operación en ~ 1064 nm. Se crece un espejo de Bragg de GaAs/AlGaAs sobre un sustrato de GaAs. Entre las capas superiores hay una capa absorbente de InGaAs.

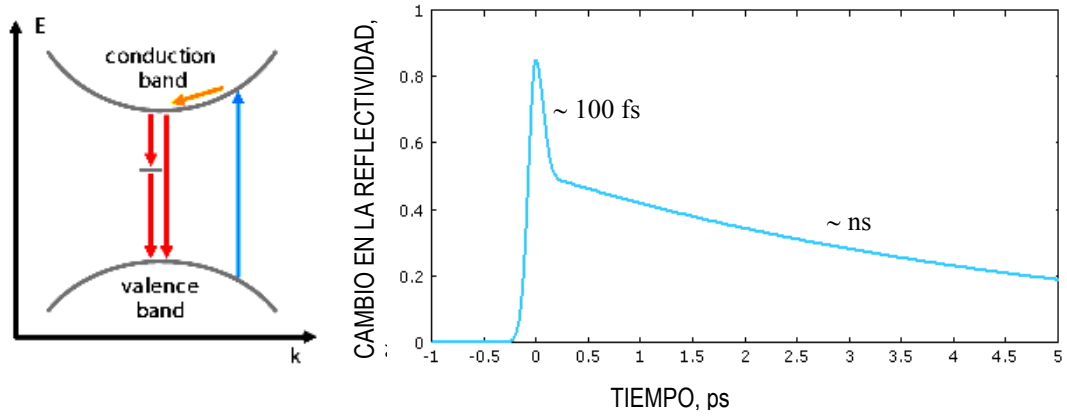


Figura 1.8. a) Mecanismo físico de la absorción saturable: excitación y relajación de portadores en un semiconductor. b) Cambio en la reflectividad de un absorbente saturable como resultado de la incidencia de un pulso a $t = 0$. Parte del cambio en la reflectividad desaparece rápidamente después del pulso, otra parte tarda algunos ps más en recuperarse.

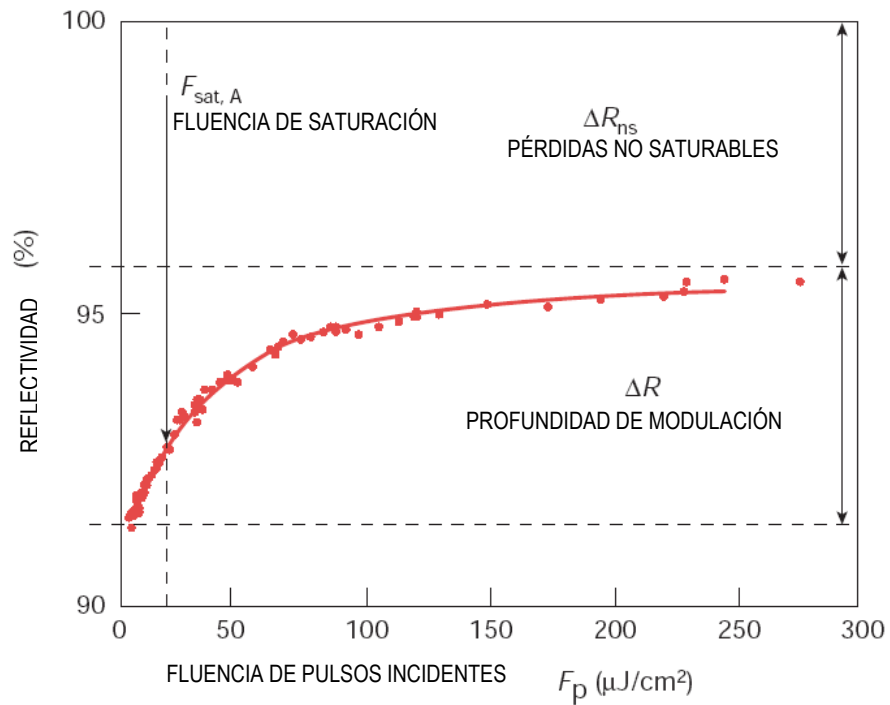


Figura 1.9. Comportamiento de la reflectividad en un SESAM frente a la densidad de energía del pulso láser (fluencia).

1.3. Dispersión Raman espontánea y estimulada

La polarización electrónica macroscópica de una unidad de volumen de un medio dado se expresa como la expansión de una serie de potencias de Taylor del vector del campo eléctrico de la onda,^{48,49}

$$\mathbf{P} = \mathbf{P}_0 + \epsilon_0 [\chi^{(1)}\mathbf{E} + \chi^{(2)}\mathbf{E}^2 + \chi^{(3)}\mathbf{E}^3 + \dots + \chi^{(n)}\mathbf{E}^n] \quad (\text{Ec. 1.32})$$

donde la susceptibilidad dieléctrica $\chi^{(n)}$ es un tensor de rango $n+1$. Estos términos describen diferentes propiedades del material, lineales y no lineales, y los que describen el efecto de frecuencias puramente ópticas propagándose en el cristal suponen efectos ópticos lineales y no lineales.

La polarización producida por la susceptibilidad de segundo orden $\chi^{(2)}$ da lugar a una serie de efectos, electroóptico, generación de segundo armónico⁵⁰ o la oscilación paramétrica,⁵¹ entre otros, que no se observan en cristales centrosimétricos. En cuanto a la polarización producida por $\chi^{(3)}$, es la responsable de la generación de tercer armónico,⁵² el índice de refracción no lineal o efecto Kerr,⁵³ y de las dispersiones Raman,⁵⁴ Brillouin⁵⁵ y Rayleigh⁵⁶, y se produce tanto en materiales centrosimétricos como no-centrosimétricos.

La dispersión Raman espontánea es un proceso inelástico por el cual la luz dispersada sufre un cambio en su frecuencia que es característico de las moléculas del material irradiado. Cuando un material es irradiado sus moléculas pueden absorber la energía de los fotones incidentes, pasando a un nivel virtual de energía superior. A continuación pueden ocurrir tres procesos (véase la Figura 1.10):

1. La molécula en el estado i absorbe un fotón que la conduce hasta el nivel virtual u . Seguidamente devuelve la energía absorbida regresando al nivel i , lo que conlleva que el fotón incidente sólo cambie de dirección y no de energía. A este proceso se le llama dispersión elástica Rayleigh.

⁴⁸ N. Bloembergen, *Non linear optics*, Benjamín, New York (1965).

⁴⁹ P. G. Harper, B. S. Wherrett, *Nonlinear optics*, Academic Press (1977).

⁵⁰ P. A. Franken, A. E. Hill, C.W. Peters, G. Weinreich, *Phys. Rev. Lett.* **7**, 118 (1961).

⁵¹ J. A. Giordmaine, R. C. Miller, *Phys. Rev. Lett.* **14**, 973 (1965).

⁵² R. W. Terhune, P. D. Maker, C. M. Savage, *Phys. Rev. Lett.* **8**, 404 (1962).

⁵³ G. P. Agrawal, *Non linear Fiber Optics*, Academic Press, San Diego (1989).

⁵⁴ G. Eckhardt, R. W. Hellwarth, F. J. McClung, S. E. Schwarz, D. Weiner, E. J. Woodbury, *Phys. Rev. Lett.* **9**, 455 (1962).

⁵⁵ R. Y. Chiao, C. H. Townes, B. P. Sticheff, *Phys. Rev. Lett.* **12**, 592 (1964).

⁵⁶ D. I. Mash, V. V. Morozov, V. S. Starunov, I. L. Fabelinskii, *JETP Lett.* **2**, 25 (1965).

2. Si la molécula excitada desde el nivel i se relaja al nivel f , el fotón dispersado, además de cambiar de dirección, poseerá menor energía que el incidente, $h\nu_s = h\nu_p - h\nu_R$. Éste es el proceso de dispersión espontánea Raman Stokes.
3. Si la molécula inicialmente se encuentra en el nivel f y absorbe un fotón, entonces, se excitará hasta el nivel virtual w . Desde este nivel podrá desexcitarse hasta el nivel i . Por tanto, el fotón dispersado tendrá una energía mayor, $h\nu_{as} = h\nu_p + h\nu_R$. Este proceso es llamado dispersión espontánea Raman anti-Stokes.

La frecuencia ν_R es característica del material y se la denomina desplazamiento Raman. Respecto a la intensidad de las líneas Raman (Stokes y anti-Stokes) son mucho más débiles que la intensidad de bombeo. Además, las líneas anti-Stokes son mucho menos intensas que las Stokes debido a que en equilibrio térmico hay muchas más moléculas en el estado i que en el f .

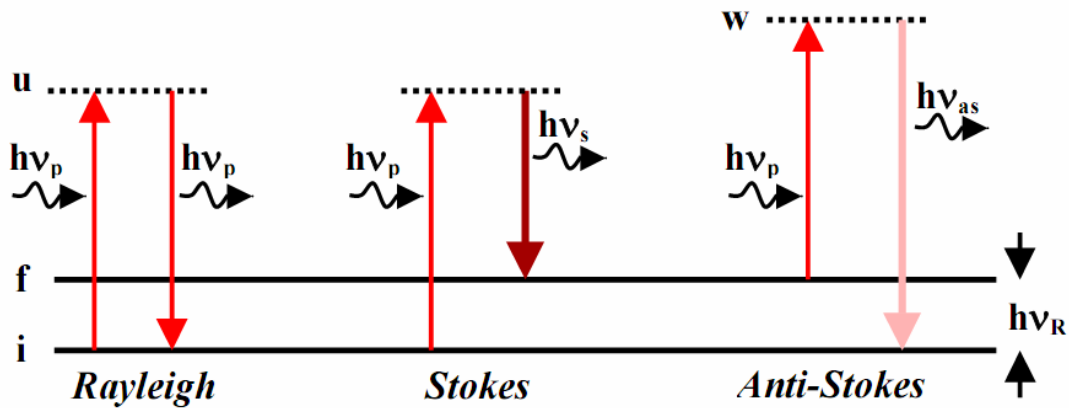


Figura 1.10. Esquemas de la dispersión espontánea Rayleigh y Raman tanto Stokes como anti-Stokes.

Para grandes intensidades de la luz incidente, además de incrementarse la dispersión Raman espontánea, otro fenómeno puede aparecer, el efecto Raman estimulado o inducido. Cuando la energía ($h\nu_p$) de un fotón es absorbida por una molécula, ésta se excita desde el nivel i hasta el nivel virtual u donde permanece un pequeño periodo de tiempo antes de desexcitarse. Entonces, si durante el tiempo en el que la molécula permanece excitada, un fotón Stokes de energía $h\nu_s$ pasa cerca de dicha molécula puede inducirla a su desexcitación emitiéndose otro fotón Stokes, véase la Figura 1.11. En este caso, la radiación Stokes puede ser amplificada. El fotón Stokes

generado coincide exactamente en dirección, frecuencia, fase y polarización con el fotón Stokes incidente, es decir, esta radiación es coherente, no como en el caso de emisión Raman espontánea. De manera análoga sucede en el caso de la emisión estimulada anti-Stokes.

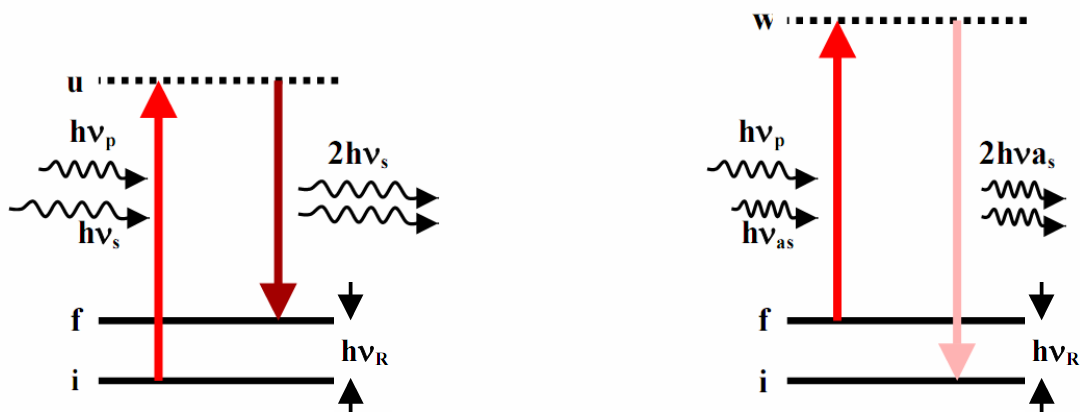


Figura 1.11. Esquemas de la emisión estimulada Stokes (izquierda) y anti-Stokes (derecha).

El proceso Raman estimulado se utiliza para generar líneas láser adicionales desplazadas en frecuencia respecto a la fundamental. La más intensa de las líneas desplazadas corresponde con la primera línea Stokes, es decir, hacia mayores longitudes de onda. Aunque con mayores intensidades de luz de bombeo pueden también aparecer adicionales líneas Raman, tanto Stokes como anti-Stokes.

Dependiendo de la duración del pulso láser del bombeo (τ_p) existen dos casos o regímenes diferentes para SRS. Se da un régimen estable cuando la duración del pulso del bombeo, τ_p , es mucho mayor que el tiempo de relajación, $T_R = (\pi c \Delta\nu_R)^{-1}$, donde c es la velocidad de la luz y $\Delta\nu_R$ el ancho espectral (en energía) a mitad de altura (FWHM) de la correspondiente banda de dispersión Raman espontáneo. Cuando $\tau_p \ll T_R$ y el ancho espectral del pulso de bombeo es mucho mayor que $\Delta\nu_R$ se produce un régimen transitorio.

CAPÍTULO 2

Técnicas experimentales

En este Capítulo se describirán los procedimientos de preparación de las muestras estudiadas, así como las técnicas experimentales que se han utilizado para caracterizar sus propiedades.

2.1. Crecimiento cristalino

El procedimiento adecuado para el crecimiento del cristal depende de la naturaleza de la fusión del material, congruente o incongruente, y de las transiciones de fase que puedan producirse en el proceso de enfriamiento del propio cristal.

El método Czochralski¹ (Cz) permite obtener monocristales de gran tamaño (varios centímetros de longitud) en tiempos relativamente cortos (5 – 7 días). Por este método se crecen cristales de materiales con fusión congruente, es decir, cuyo fundido presenta la misma fase cristalográfica que el cristal. Por Cz se han crecido cristales de los volfratos y molibdatos dobles $\text{NaT}(\text{XO}_4)_2$ con $\text{T} = \text{La}^{3+}$, Gd^{3+} , Y^{3+} o Bi^{3+} , y $\text{X} = \text{W}^{6+}$ o Mo^{6+} , tanto los cristales puros como dopados con diferentes concentraciones de Yb^{3+} . También se han crecido por este método cristales de $\text{NaLa}(\text{WO}_4)_2$ dopados con Nd^{3+} y Tm^{3+} .

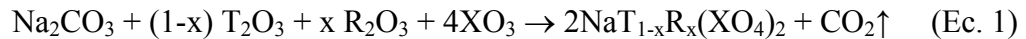
El crecimiento en solución a alta temperatura o por flujo, utilizando un germen (TSSG, del inglés Top Seeded Solution Growth),² permite crecer materiales con fusión incongruente, para los que el fundido no presenta la misma fase cristalográfica que la del cristal que se busca. El uso de fundentes que mezclados con la fase que se quiere crecer rebajen la temperatura de fusión con respecto a la de la misma fase pura del material, supone la disminución de la temperatura de crecimiento por debajo de la de fusión del compuesto a crecer. Así se pueden obtener cristales cuyo crecimiento por Cz es inviable, i) por presentar fusión incongruente, ii) por tener una transición de fase por debajo de la temperatura de fusión, que puede originar tensiones e incluso la fractura de los cristales crecidos a mayor temperatura, iii) cuando se trata de materiales con una elevada presión de vapor de alguno de sus elementos, que provoca que el material no sea estequiométrico cuando funde, o iv) cuando el punto de fusión es demasiado alto para el equipo disponible. La calidad óptica de los cristales obtenidos por enfriamiento lento con el método TSSG puede ser mejor que la conseguida en cristales crecidos por Cz debido a la menor velocidad de crecimiento. Mediante esta técnica se han crecido cristales de $\text{NaLu}(\text{WO}_4)_2$, con fusión incongruente, puros y dopados con Yb^{3+} . También se creció por flujo el cristal del molibdato triple $\text{Li}_3\text{Gd}_3\text{Ba}_2(\text{MoO}_4)_8$ dopado con Yb^{3+} , del que se ocupa el Capítulo 8 de esta Memoria.

Como reactivos de partida para la síntesis de los compuestos a crecer se han utilizado óxidos y carbonatos de alta pureza (99.5% - 99.998%), de las marcas Alfa Aesar, Aldrich Chemical y Shanghai Zimei International Trade Co LTD. Los lantánidos se han incorporado como óxidos típicamente con una pureza del 99.99%.

¹ D. T. J. Hurlle, B. Cockayne, *Czochralski growth* p. 99, vol. 2 de *Handbook of Crystal Growth*, North Holland, Amsterdam (1994).

² B. R. Pamplin, *Cristal Growth*, pp 185-216, vol. 6 en *International Series of Monographs on the Science of the Solid State*, Pergamon Press Ltd. Oxford (1975).

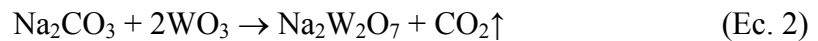
Los compuestos de dobles volframatos o molibdatos $\text{NaT}(\text{XO}_4)_2$ se sintetizan por reacción en estado sólido:



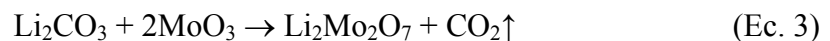
con $\text{T} = \text{La}^{3+}, \text{Gd}^{3+}, \text{Y}^{3+}, \text{Lu}^{3+}$ o Bi^{3+} ; $\text{R} = \text{Nd}^{3+}, \text{Yb}^{3+}$ o Tm^{3+} ; $\text{X} = \text{W}^{6+}$ o Mo^{6+} .

Las mezclas homogeneizadas de los correspondientes reactivos se trataron inicialmente a 750°C ($\text{X} = \text{W}$) o 675°C ($\text{X} = \text{Mo}$), durante 24 h. Después de volver a homogeneizar se calentaron otras 24 h a 850°C ($\text{X} = \text{W}$) y 775°C ($\text{X} = \text{Mo}$).

Para los crecimientos por TSSG de NaLuW se empleó $\text{Na}_2\text{W}_2\text{O}_7$ como flujo, que se preparó mediante la reacción química a 780°C durante 24 h:



En el crecimiento del cristal $\text{Yb-Li}_3\text{Gd}_3\text{Ba}_2(\text{MoO}_4)_8$ el fundente utilizado es $\text{Li}_2\text{Mo}_2\text{O}_7$, que se preparó haciendo reaccionar



durante 24 h a 600°C .

Un esquema de los hornos utilizados para los crecimientos realizados mediante las dos técnicas mencionadas anteriormente aparece en la Figura 2.1.

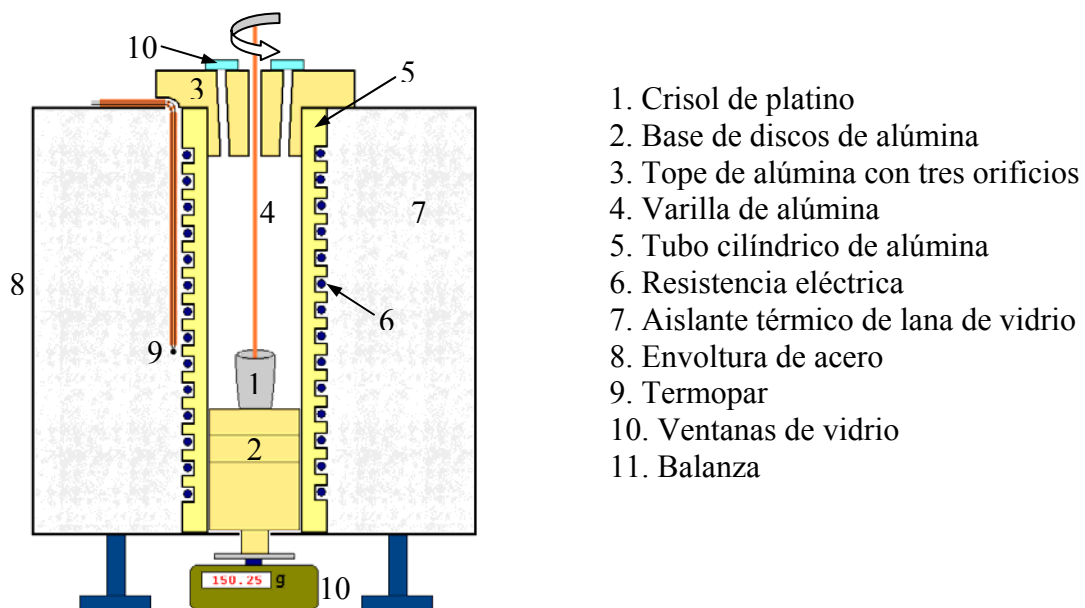


Figura 2.1. Esquema de los hornos utilizados en el crecimiento cristalino por Cz y TSSG. La balanza sólo se utiliza en el crecimiento por Cz.

Los crecimientos Cz de los cristales $\text{NaT}(\text{WO}_4)_2$ se realizaron en hornos tubulares con resistencias de SiC o de MoSi_2 , que alcanzan temperaturas de 1673 K y 1823 K, respectivamente. También el cristal de $\text{Yb-Li}_3\text{Gd}_3\text{Ba}_2(\text{MoO}_4)_8$ se creció en un horno con resistencia de MoSi_2 . Para los restantes crecimientos TSSG se emplearon hornos con resistencias de Khantal, que pueden alcanzar los 1423 K.

El aislamiento térmico que se utilizó en los hornos fue lana de vidrio rodeada por una cubierta exterior cilíndrica de acero. Para medir la temperatura en el interior de cada horno se utilizó un termopar Pt/10%Rh-Pt (tipo S) colocado muy próximo a la parte exterior de las resistencias, y a media altura del tubo interior, consiguiendo así una medida estable. El control de dicha temperatura se realizó mediante un controlador marca Eurotherm 808, conectado con un tiristor que controla la potencia suministrada a la resistencia del horno.

Los sistemas de crecimiento disponen de una rígida estructura metálica de aluminio donde se soporta un motor que hace rotar una varilla de alúmina, en cuyo extremo se ata el germen con hilo de platino. La estructura metálica dispone de un sistema mecánico con raíles para hacer subir o bajar de forma rápida el motor de giro junto con la varilla de alúmina. Además de este movimiento, se cuenta con un tornillo micrométrico con el que se puede desplazar verticalmente la varilla con una precisión de 0.01 mm.

El gradiente vertical de temperatura en el interior del horno es un parámetro importante, que ha de determinarse previamente. Para poder llevar a cabo el crecimiento cristalino la temperatura debe disminuir con la altura, ya que de esta manera el germen (o el hilo de platino si no se utiliza germen) se encontrará a una temperatura inferior a la del fondo del crisol durante todo el crecimiento. Con esto se consigue que el crecimiento se produzca sólo en el germen (o en el hilo de Pt), y no en el fondo del crisol. Este gradiente puede modificarse mediante la colocación de discos de alúmina en la base del horno. El gradiente normalmente utilizado en la superficie correspondiente a la intercara entre el fundido y el cristal fue de $\nabla T \approx 2 \text{ K/mm}$.

Para los crecimientos se utilizaron crisoles de platino de 75 cm^3 . La razón de elegir crisoles de Pt es que este material funde a 2041 K, muy superior a la temperatura de los crecimientos de este trabajo, y que, además, no reacciona con los óxidos que forman la mezcla. La masa empleada total fue de entre 100 y 120 g, en cada caso. Dicha

mezcla se homogeneizaba 50 K por encima de la temperatura de saturación durante 24 h aproximadamente. El germen o el hilo de Pt deben estar colocados en el centro de la superficie del flujo, donde la temperatura es más baja. Esto se hace para evitar una posible nucleación no deseada en las paredes del crisol.

En el caso del crecimiento por Cz la temperatura de contacto, es decir, aquella a la cual comienza el crecimiento, se determina mediante el empleo de una balanza con una precisión de 0.01 g. El método consiste en hacer contacto en la superficie del líquido con el germen y observar la medida de la balanza. Si la temperatura es demasiado elevada, el germen se fundirá al acercarse a la superficie del líquido. Entonces, el germen goteará, lo que se traducirá en un aumento en el peso sobre la balanza. Por el contrario, si la temperatura está por debajo, el germen crecerá al ponerlo en contacto con la superficie líquida y, por tanto, la medida de la balanza disminuirá. Mediante medidas sucesivas se puede ir acotando el valor de la temperatura de contacto con un margen de error de inferior a 0.5 K. Una vez iniciado el crecimiento, la balanza se utiliza para conocer el ritmo de crecimiento. Variando la velocidad de tiro y la temperatura del horno se controla el crecimiento. Los valores típicos de velocidad de tiro utilizados fueron 0.8 – 4 mm/h con una velocidad de giro de 6 a 10 rpm y un ritmo de enfriamiento de 0.2 – 0.3 K/h. En estos cristales la región transparente utilizable es de unos 40 mm de longitud, con 20 mm de diámetro. Las secciones de los cristales mostraron zonas libres de defectos en el exterior y burbujas de tamaño submilimétrico como defectos más importantes en la parte central. Un factor clave para la obtención de cristales con buena calidad fue reducir la velocidad de enfriamiento a ≤ 10 K/h. La Figura 2.2 muestra algunos de los cristales crecidos por Cz.

Para el crecimiento por flujo se necesita conocer la temperatura de saturación de las mezclas flujo-soluto. Para cada crecimiento dichas temperaturas, en el sistema del horno, se obtuvieron con la ayuda de las curvas de DSC mediante la observación del crecimiento y disolución de pequeños cristales nucleados sobre un hilo de Pt en contacto con la superficie de la mezcla líquida. Para ello, primero se homogeneiza la mezcla a 50 K por encima de la temperatura de saturación durante ~ 24 h. A continuación, mediante el tornillo micrométrico se mide de forma precisa la posición de contacto del germen o del hilo de Pt con la superficie del líquido a diferentes temperaturas decrecientes. Cuando para una determinada temperatura se observe que dicha posición se encuentra a mayor altura que las anteriores, querrá decir que el germen ha aumentado de tamaño o,

si no se está usando germen, que se ha iniciado el crecimiento sobre el hilo de Pt. Entonces dicha temperatura corresponde a la temperatura de saturación. Este método proporcionó una precisión de aproximadamente ± 2 K. Una vez conocida la temperatura de saturación o de cristalización se puede comenzar el crecimiento cristalino. Debido a que el crecimiento se realiza con el cristal sumergido en el flujo, las facetas cristalinas pueden crecer libremente. Este hecho es de gran importancia en la posterior orientación de los cristales crecidos por este método.

El flujo empleado en los crecimientos fue siempre un *auto-flujo* del compuesto a crecer, es decir, aquel flujo que no contenga elementos químicos distintos a los del compuesto. De esta manera, se evita durante el crecimiento la incorporación en el cristal de elementos químicos no deseados. Los cristales empiezan a crecer a partir de un germen orientado, si se dispone de ello, o a partir de un hilo de Pt, en contacto con la superficie del flujo. La formación de los primeros cristales se produce cuando la temperatura alcanza la temperatura de saturación de la mezcla. Al encontrarse la mezcla saturada comienza la nucleación del soluto, disminuyendo la concentración de soluto en la mezcla, y por tanto también disminuye la temperatura de saturación. Como el descenso de la temperatura prosigue, el crecimiento continúa. El descenso de la temperatura ha de ser muy lento, en nuestro caso fue de entre 0.06 y 0.12 K/h, para evitar una nucleación excesivamente rápida que diera lugar a defectos cristalinos como tensiones o la formación de policristales. Dependiendo de cada material, para obtener un cristal de alrededor de 1 ó 2 cm de longitud se necesita bajar entre 15 y 30 K la temperatura desde la de saturación. Cuando se finaliza el crecimiento, el cristal debe extraerse muy lentamente del flujo para evitar un cambio rápido de la temperatura en el cristal, que pudiera provocar tensiones o fracturas. En todos los casos los cristales se extrajeron a un ritmo de 0.1 mm/min que, teniendo en cuenta el gradiente de temperatura en torno a la superficie del líquido de ≈ 2 K/mm, equivaldría a un ritmo de ≈ 12 K/h. Una vez que se ha extraído el cristal la temperatura se baja a un ritmo de 10 – 12 K/h hasta temperatura ambiente.

Las técnicas analíticas empleadas para medir las concentraciones de Yb^{3+} y de otros dopantes ópticamente activos R^{3+} fueron PIXE (Proton Induced X-Ray Emission Spectroscopy), en el Instituto de Física Nuclear de Sacavém (Portugal), ICP-AES (Inductively Coupled Plasma Atomic emission Spectrometry), en el Instituto de Ciencia de Materiales de Madrid, CSIC, y XRFS (X-Ray Fluorescence Spectrometry) en el

Instituto de Cerámica y Vidrio de Madrid, CSIC, y MPA (Microprobe analysis), en el Institut für Laser-Physik de Hamburgo.

En algunos cristales se determinaron por XRFS también las concentraciones de los restantes cationes. Se construyeron con este propósito curvas de calibrado para cada catión utilizando patrones específicamente preparados correspondientes a la composición $\text{NaT}(\text{XO}_4)_2$ y a numerosos niveles de dopado en R^{3+} , Na/T/R/X , fundidos con $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ y formando discos. Este procedimiento de calibrado permite la reproducibilidad perfecta de los patrones de reabsorción de rayos X en las muestras analizadas. El peso de los compuestos se controló con una resolución de 5×10^{-5} g. Para cada elemento un estudio preliminar permitió la selección de la emisión de rayos X libre de solapamientos espectrales con emisiones de otros elementos, o alternatively la toma en cuenta de las posibles contribuciones. Siguiendo este procedimiento la precisión de la determinación de las concentraciones molares determinadas es inferior a ± 0.002 . Esta precisión queda reflejada en la determinación que se hizo de la concentración de Yb^{3+} en un cristal de NaLuW que nominalmente era puro, véase la Tabla 2.1. Además, estas medidas se contrastaron en ciertos casos con los resultados del análisis mediante difracción de rayos X, en monocristales seleccionados de dichos cristales. Estos últimos datos aparecen en las Tablas correspondientes en el próximo Capítulo.

Por otro lado, en algunos cristales preparados con concentraciones de R^{3+} en el fundido $\leq 0.1\%$ mol ($x \leq 0.001$) la determinación de la concentración se hizo utilizando como referencia la muestra correspondiente con mayor concentración, por comparación de la absorción óptica (AO) integrada de los multipletes de mayor sección eficaz entre la muestra de baja concentración y la de alta concentración. La Tabla 2.1 resume el método y condiciones del crecimiento, la concentración de $[\text{R}^{3+}]$ en el fundido, y la que se determinó en el cristal, así como la composición química del cristal cuando ésta se midió experimentalmente, de los cristales estudiados en esta Tesis.



Figura 2.2. Cristales de (a) $\text{NaGd}(\text{WO}_4)_2$, (b) $\text{NaLa}(\text{WO}_4)_2$, y (c) $\text{Nd-NaLa}(\text{WO}_4)_2$ ya pulidos, el de la izquierda con $[\text{Nd}^{3+}] = 2.0 \times 10^{20} \text{ at.cm}^{-3}$, y el de la derecha con $[\text{Nd}^{3+}] = 4.0 \times 10^{18} \text{ at.cm}^{-3}$, todos ellos crecidos por el método Czochralski.

Tabla 2.1. Condiciones del crecimiento de los cristales $\text{NaT}_{1-x}\text{R}_x(\text{XO}_4)_2$ ($\text{R}=\text{NaTX}$), $\text{R} = \text{Yb}^{3+}$, Nd^{3+} y Tm^{3+} , utilizados en esta Tesis. M indica el método de crecimiento. Las abreviaturas de las técnicas analíticas empleadas en la determinación de la concentración de R^{3+} se explican en el texto. En negrita aparece la concentración utilizada como referencia en la absorción óptica. La composición catiónica que aparece en la Tabla para ciertos cristales se refiere a la determinación experimental por XRFS.

Cristal	M	χ_{FUND}	Sol./Flujo	$T_{\text{FUSIÓN}}$ onset-max (K)	ΔT_{ENFR} (K)	V_{ENFR} (K/h)	V_{ROT} (rpm)	$[\text{R}^{3+}] \times 10^{20}$ at.cm ⁻³	Composición
NaBiW	Cz	-	-	1188-1198	-	-	-	-	
Yb-NaBiW	Cz							0.02 (AO)	
	Cz							0.7 (ICP-AES)	
NaLaW	Cz							-	
Nd-NaLaW	Cz							0.04 (AO)	
	Cz							2.0 (PIXE)	
Yb-NaLaW	Cz	0.001						-	
	Cz	0.05		1503-1522				1.1 (ICP-AES)	
Tm-NaLaW	Cz							1.505 (XRFS)	$\text{Na}_{0.918}\text{La}_{0.92}\text{Tm}_{0.025}$
NaGdW	Cz	0	-		-	10	10	-	
Yb-NaGdW	Cz	0.01	i)		-	4	10	0.51 (AO) ⁱⁱ⁾	-
	Cz	0.01	i)		-	250	10	-	-
	Cz	0.05	-		-	10	10	2.38 (ICP-AES)	-
	Cz	0.1	-		-	10	10	5.1 (ICP-AES)	-
	Cz	0.2	-		-	10	10	10.9 (MPA)	-
NaYW	Cz	0	-	1483	-	-	-	-	$\text{Na}_{0.935}\text{Y}_{1.046}\text{W}_{1.988}$
Yb-NaYW	Cz	0.001	-	1475	-	-	-	-	-
	Cz	0.1	iii)		-	-	10	4.52	$\text{Na}_{0.963}\text{Y}_{0.965}\text{Yb}_{0.069}\text{W}_{1.99}$
NaLuW ^{iv)}	TSSG	≈ 0	1 : 4	981-1001	1150-1118	0.03	10-30	0.38 (XRFS)	$\text{Na}_{1.011}\text{Lu}_{0.997}\text{Yb}_{0.006}\text{W}_{1.996}$ ^{iv)}
Yb-NaLuW	TSSG	0.1	1 : 6		1107-1097	0.02	10-30	7.46 (XRFS)	$\text{Na}_{1.027}\text{Lu}_{0.874}\text{Yb}_{0.111}\text{W}_{2.002}$
	TSSG	0.5	1 : 3.5		1190-1176	0.04	10-30	34.0 ^b (XRFS)	$\text{Na}_{1.014}\text{Lu}_{0.481}\text{Yb}_{0.508}\text{W}_{2.002}$
Yb-NaYMo	Cz							5.7 (XRFS)	$\text{Na}_{1.5}\text{Y}_{0.932}\text{Yb}_{0.087}$ ^{v)}
Yb-LiBaGdMo	TSSG		1 : 5.7					3.756 (DRX)	

- i) Se utilizó un exceso del 5% en peso de $\text{Na}_2\text{W}_2\text{O}_7$, para hacer más fluido el fundido y facilitar el proceso de inicio del crecimiento, además de compensar la posible volatilización de Na^+ y W^{6+} en el fundido.
- ii) La muestra que se utilizó como referencia para determinar la $[\text{Yb}^{3+}]$ fue un cristal crecido por Cz con $[\text{Yb}^{3+}] = 11.88 \times 10^{20}$ at.cm⁻³, medida por ICP-AES.
- iii) Se utilizó un exceso del 2.3 % molar de $\text{Na}_2\text{W}_2\text{O}_7$.
- iv) El dopado en Yb^{3+} de esta muestra no fue intencionado, sino resultado de una contaminación procedente de un crecimiento previo. Sin embargo, el método que se siguió al emplear la técnica XRFS permitió detectar su presencia, por lo que cabe estimar una elevada precisión inferior a ± 0.002 en la determinación de las concentraciones molares por XRFS.
- v) En el cristal Yb-NaYMo no se ha medido de manera independiente la concentración de Na^+ en el cristal. Habida cuenta de que la suma de Y^{3+} e Yb^{3+} es mayor que uno, y de forma paralela al resto de cristales crecidos por Cz, cristal sería deficiente en Na^+ .

2.2. Análisis calorimétrico diferencial

El análisis calorimétrico diferencial (DSC, Differential Scanning Calorimetry) consiste en medir la diferencia del calor requerido para incrementar la temperatura entre la

muestra a estudiar y una referencia inerte, en función de la temperatura. Las transiciones de fase de primer orden aparecerán como picos, siendo éstos hacia arriba cuando la transición sea exotérmica y hacia abajo cuando sea endotérmica. La importancia de las medidas de DSC en este trabajo radica en que permiten conocer la temperatura a la que se produce la fusión, el tipo de fusión del compuesto (congruente o incongruente), y los posibles cambios de fase sólido-sólido. Las medidas de DSC-DTA de las muestras estudiadas se realizaron con un equipo Setaram Setsys Evolution 1700 y se llevaron a cabo en aire estático, con un ritmo de ascenso y descenso de la temperatura de 10 K/min, utilizando una cantidad de masa de muestra de entre 20 y 30 mg, en un crisol de platino y utilizando como referencia alúmina α -Al₂O₃ calcinada previamente a 1473 K durante aproximadamente 24 h. Se utilizaron muestras en polvo policristalino, sintetizadas por reacción química en estado sólido a alta temperatura.

De forma sistemática los análisis DSC-ATD se llevaron a cabo con dos ciclos consecutivos de calentamiento/enfriamiento, en cada caso manteniendo de 30 a 60 minutos la temperatura por encima de la de fusión o descomposición. De esta forma la transformación del compuesto será evidente cuando se modifique la curva de DSC-ATD en el segundo ciclo, en general por la aparición de nuevos picos que no existían en la primera rampa de calentamiento. Las Figuras 2.3 y 2.4 muestran ejemplos de fusión congruente (NaLa(WO₄)₂) e incongruente (NaLu(WO₄)₂). La fusión incongruente de NaLu(WO₄)₂ queda claramente de manifiesto por la presencia de picos extra que aparecen en el enfriamiento del primer ciclo, y en el segundo ciclo de enfriamiento/calentamiento. Esta situación determinó que su crecimiento se abordara por el método TSSG, como antes se indicó.

En los crecimientos por TSSG este análisis es también necesario para conocer las condiciones óptimas de crecimiento. Mediante el DSC se puede obtener la curva de saturación del soluto o compuesto a crecer en el solvente o flujo. La concentración relativa flujo-soluto más adecuada para el crecimiento corresponde a la parte de la curva de saturación en que la temperatura de saturación cambia más rápidamente con la concentración relativa flujo-soluto, es decir, donde la curva presente mayor pendiente. En este caso un cambio grande en la temperatura de saturación corresponde con un pequeño cambio en la concentración de la mezcla, situación que facilita el control de la temperatura durante el proceso de crecimiento, siendo éste más lento y con ello mejorando la calidad del cristal obtenido.

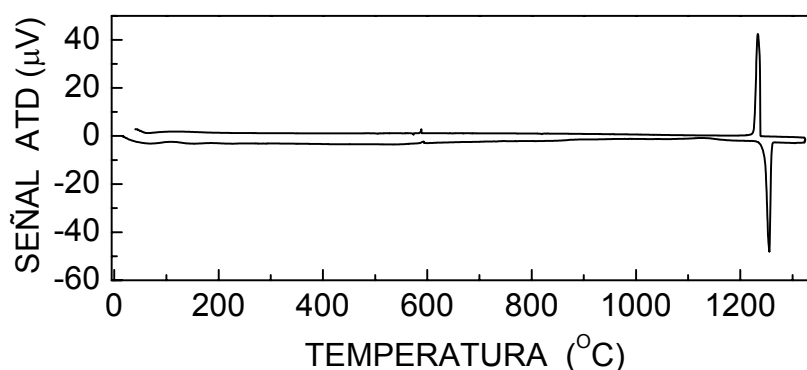


Figura 2.3. Ciclo de calentamiento/enfriamiento de $\text{NaLa}(\text{WO}_4)_2$, que muestra la fusión congruente del material.

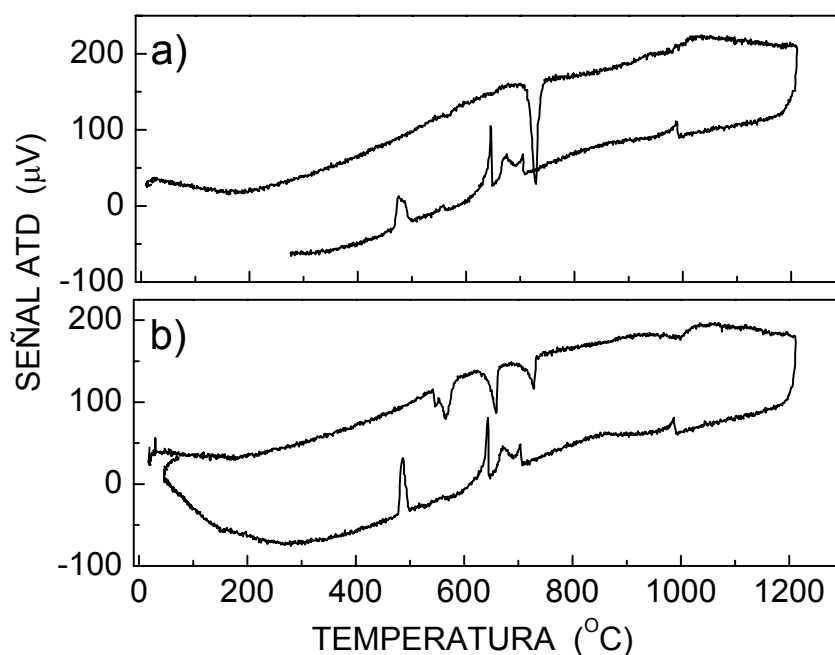


Figura 2.4. (a) Primer y (b) segundo ciclos de calentamiento/enfriamiento de $\text{NaLu}(\text{WO}_4)_2$, que muestran la fusión incongruente del material. Los picos extra aparecen ya en el enfriamiento del primero de los ciclos.

2.3. Orientación, corte y pulido

Una vez crecidos los cristales la preparación para su uso consiste en el corte, orientado según sus ejes cristalográficos, y finalmente en el pulido. La orientación consiste en determinar los ejes a (100), b (010) y c (001). Este proceso se lleva a cabo mediante difracción de rayos X por el método de Laue. Se ha utilizado como fuente de rayos X un generador Siemens modelo Kristalloflex700 con ánodo de cobre y colimadores de diámetro $\varnothing = 0.5, 0.2, 0.1$ mm. Las placas fotográficas de rayos X utilizadas fueron de la marca Polaroid modelo Polapan 57. La observación de las figuras de difracción permite la identificación de las direcciones de los ejes a , b y c . Se ha utilizado el programa

informático WsLAUE³ para la simulación de los patrones Laue de cristales orientados, que pueden compararse con los obtenidos experimentalmente.

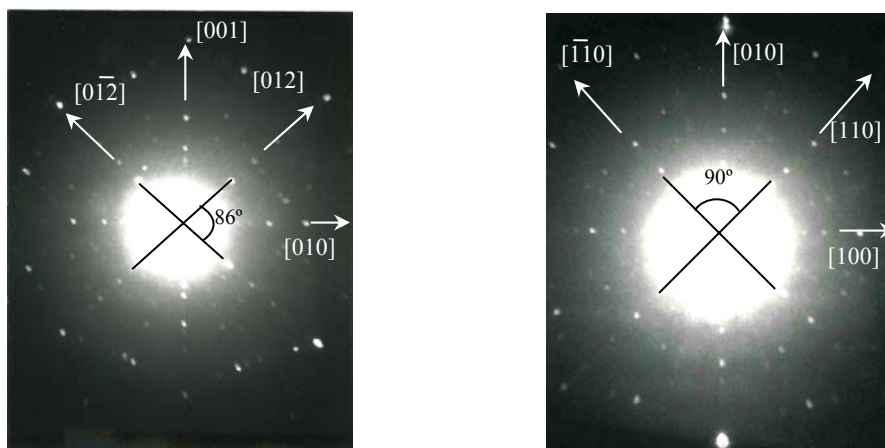


Figura 2.5. Difractogramas Laue de un cristal de NaLaW: a la izquierda la cara (100), y a la derecha la (001). Se indica el ángulo de 86° entre las familias de planos $(h\bar{k}2k)$ y $(hk2k)$, y 90° entre $(\bar{k}kl)$ y $(kk\bar{l})$.

En la Figura 2.5 se muestra una comparación entre los difractogramas Laue de las caras a (izquierda) y c (derecha) de un cristal de NaLaW. La diferencia entre estas dos caras se basa en la simetría de la figura de difracción. Cuando se tiene la cara c , se observa una simetría de orden 4 y las líneas de puntos que indican las direcciones de giro hacia los ejes (110) y $(\bar{1}\bar{1}0)$ forman un ángulo de 90° . En cambio, cuando se trata de la cara a o b , el ángulo que forman las líneas que indican las direcciones de giro hacia los ejes (012) y $(0\bar{1}2)$ es distinto de 90° .

La Figura 2.6 presenta los difractogramas Laue de las caras (100), (010) y (001) del cristal $\text{Yb-Li}_3\text{Gd}_3\text{Ba}_2(\text{MoO}_4)_8$. Se trata de una fase con estructura monoclinica, si bien con simetría cercana a la ortorrómbica ($a = 5.2355(3) \text{ \AA}$, $b = 12.7396(8) \text{ \AA}$, $c = 19.1626(11) \text{ \AA}$, $\beta = 91.170(1)^\circ$).^{4,5} Aunque el crecimiento por el método TSSG de $\text{Yb-Li}_3\text{Gd}_3\text{Ba}_2(\text{MoO}_4)_8$ se llevó a cabo sin germen, la naturaleza laminar del cristal, con caras muy bien definidas con forma de rombo, facilitó en gran medida su orientación. La

³ C. Marín and E. Diéguez, LAUE Software, en *Orientation of Single Crystals by Back-Reflection Laue Pattern*, World Scientific, Singapore (1999).

⁴ A. García-Cortés, C. Cascales, C. Zaldo, *Materials Science and Engineering B* **146**, 89 (2008).

⁵ A. García-Cortés, C. Cascales, *Chem. Mat.* En prensa (2008).

comparación de los diagramas Laue obtenidos con los simulados a partir de los parámetros de celda unidad del cristal con el programa LAUE³ permitió identificar la dirección de los ejes ortogonales a y b en la cara más desarrollada, la (001) con forma de rombo, en el cristal crecido, de forma que el eje mayor de dicho rombo coincide con el eje b y el menor con a (véase la descripción más detallada de la estructura cristalina en el Capítulo 8).

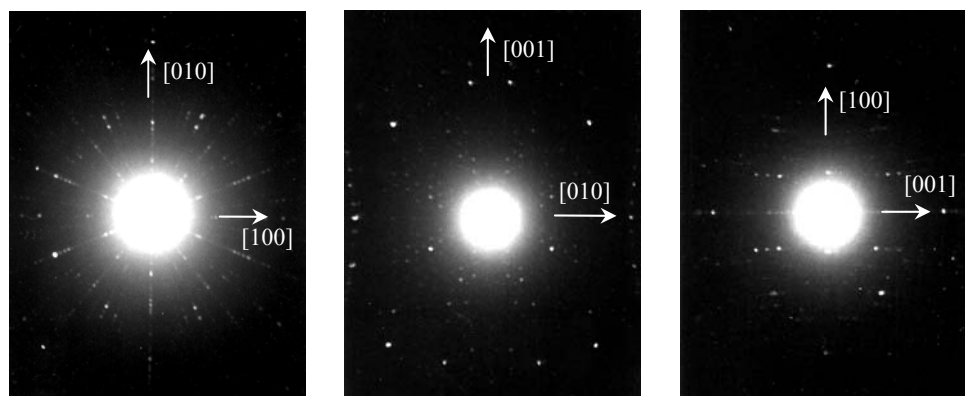


Figura 2.6. De izquierda a derecha, difractogramas Laue de las caras (001), (100) y (010) de un cristal de $\text{Yb-Li}_3\text{Gd}_3\text{Ba}_2(\text{MoO}_4)_8$. Sobre las fotografías se indican las direcciones cristalográficas principales.

Una vez determinadas las direcciones cristalográficas, los cristales se cortaron según éstas. Después se desbastaron y se pulieron con una pulidora marca Logitech modelo LP50.

2.4. Determinación de la estructura cristalina

El análisis de la estructura cristalina a temperatura ambiente de los cristales crecidos en este trabajo se ha realizado mediante difracción de rayos X de monocristal. Las medidas se llevaron a cabo mediante un difractómetro Bruker SMART con detector bidimensional CCD. Este difractómetro está equipado con un foco normal y monocromador de grafito, y utiliza la emisión K_α del Mo, $\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$, de un tubo de rayos X de 2.4 kW. Los datos se recogieron operando a 30 kV y 20 mA.

El difractómetro SMART sigue la geometría convencional de un goniómetro de 3 círculos. En esta convención, ver figura 2.7a, el haz de rayos X se propaga de -XL a +XL, +ZL apunta hacia arriba y +YL se determina por la regla de la mano derecha (con $\omega=0^\circ$, $\chi=270^\circ$ el goniómetro está orientado hacia +YL).

Los ángulos 2θ y ω rotan (según la regla de la mano derecha) en torno a ZL, χ gira alrededor de XL' (XL girada según ω), según la regla de la mano izquierda, y ϕ rota en torno a ZL'' (ZL girada por ω y χ) según la regla de la mano izquierda. Un goniómetro de 3 círculos deja fijo χ en cierto ángulo. El ángulo 2θ se refiere al giro efectuado por el detector. En la figura 2.7b se presenta un esquema del difractómetro con un pequeño giro de ω para distinguir el eje de χ (fijo), que a su vez ha desplazado el eje de giro de ϕ . La Figura 2.7c muestra un cristal colocado en el goniómetro del difractómetro Bruker SMART.

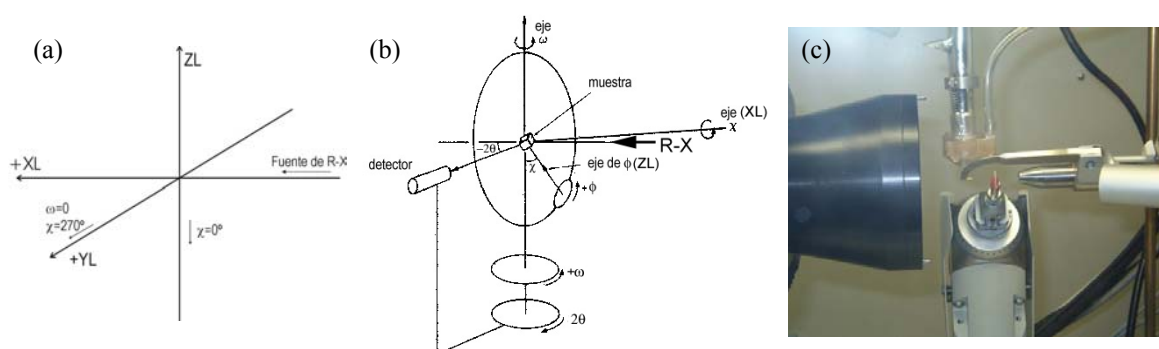


Figura 2.7. (a) Ejes de referencia de la muestra en la convención geométrica del difractómetro SMART, y (b) esquema completo del difractómetro de 3 círculos. (c) Vista del goniómetro en el difractómetro.

Para la determinación estructural se cortaron y seleccionaron monocristales de pequeño tamaño (≈ 0.05 mm) de los cristales crecidos, con objeto de reducir la posibilidad de maclado y para minimizar el efecto de absorción. Los datos se recogieron sobre un cuadrante (en el caso de los cristales $\text{NaT}(\text{XO}_4)_2$, tetragonales) o sobre un hemisferio (el cristal $\text{Yb-Li}_3\text{Gd}_3\text{Ba}_2(\text{MoO}_4)_8$, monoclinico) del espacio recíproco mediante la combinación de tres conjuntos de exposiciones. Cada exposición se realiza en un tiempo t (20 s) cubriendo un ángulo $\Delta\omega$, con un barrido total de θ . Para cada cristal $\text{NaT}(\text{XO}_4)_2$ las dimensiones de la celda unidad se determinaron por un ajuste de mínimos cuadrados de las ≈ 20 -30 reflexiones más intensas con $I > 20\sigma(I)$ [46 con $I > 20\sigma(I)$ en el caso de $\text{Yb-Li}_3\text{Gd}_3\text{Ba}_2(\text{MoO}_4)_8$] recogidas en el rango de 2θ . Los factores

de *scattering* para los átomos neutros y las correcciones de dispersión anómala para Na, Li, T, Yb, Ba y X se tomaron de las Tablas Internacionales de Cristalografía.⁶

El refinamiento de la estructura cristalina se llevó a cabo por análisis de mínimos cuadrados de $w(F_o^2 - F_c^2)$ con matriz completa. Todos los cálculos se llevaron a cabo utilizando el *software* SMART en la recogida de datos, SAINT⁷ en la reducción de los mismos, SADABS⁸ en la corrección de la absorción experimental, SHELXL-97⁹ en el refinamiento de la estructura y SHELXTL¹⁰ en la preparación de las tablas de datos. Las diferentes vistas de la estructura se han dibujado con el programa ATOMS¹¹.

La medida de la intensidad de algunas reflexiones *hkl* individuales, seleccionadas con el objeto de evaluar la distorsión de los cristales NaTX con respecto a la simetría tetragonal $I4_1/a$, se realizaron a temperatura ambiente en un difractómetro Enraf-Nonius CAD4, con radiación K_α de Mo.

2.5. Determinación de la evolución con la temperatura de los parámetros de red de los cristales $\text{NaT}_{1-x}\text{Yb}_x(\text{WO}_4)_2$, $T = \text{Y}^{3+}$, Lu^{3+}

Los coeficientes del tensor de expansión térmica de los cristales $\text{NaT}_{1-x}\text{Yb}_x(\text{WO}_4)_2$, $T = \text{Y}^{3+}$, Lu^{3+} , se calcularon a partir de medidas de difracción de rayos X de muestras pulverizadas DRXP de dichos cristales en el rango 300-973 K. Se empleó un sistema que incluye un difractómetro Panalytical X'Pert PRO MPD, con un goniómetro PW3050/60 en configuración θ - θ , y un detector X'Celerator, equipado con una cámara de alta temperatura Anton Paar HTK-1200. Se utilizó la radiación monocromática $K_{\alpha 1}$ del cobre ($\lambda = 1.540560 \text{ \AA}$) de un tubo de rayos X PW3373/00, operando a 45 kV y 40 mA. Las muestras se colocaron sobre discos de alúmina como soporte. Los diagramas de DRXP se recogieron en el rango entre 15 y $70^\circ 2\theta$, con barrido continuo, tamaño de paso de $0.01675^\circ 2\theta$ y tiempo de conteo por paso de 2 s, a las temperaturas de 303, 323, 348, 373, 398, 423, 448, 473, 523, 573, 673, 723, 773, 873 y 973 K. Este rango de

⁶ International Tables for Crystallography, Kynoch Press, Birmingham, U.K. **4**, 72 (1974).

⁷ SAINT, data collection and procedure software for the SMART system; Siemens analytical X-ray Instruments. Inc.; Madison, WI, USA (1995).

⁸ G. M. Sheldrick, SADABS User Guide, University of Gottingen, Gottingen, Sweden (1995).

⁹ G. M. Sheldrick, SHELXL-97, A program for crystal structure determination; University of Gottingen, Gottingen, Sweden (1997).

¹⁰ SHELXTL, v 5.0; Siemens analytical X-ray Instruments. Inc.; Madison, WI, USA (1995).

¹¹ E. Dowty, ATOMS v 5.1, A computer program for displaying atomic structure, Kingsport TN, USA (2003).

temperaturas es lo suficientemente amplio para poder describir adecuadamente el comportamiento de los cristales durante el proceso de enfriamiento que sigue al crecimiento cristalino, o bien por el calentamiento que sufren al ser bombeados con el láser. La Figura 2.8 muestra el perfil de temperatura en la cámara de alta temperatura del sistema utilizado cuando se midió la muestra correspondiente al cristal de composición $\text{NaLu}_{0.5}\text{Yb}_{0.5}(\text{WO}_4)_2$.

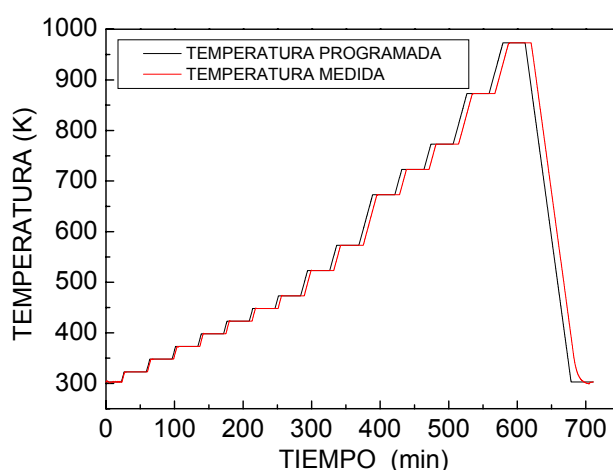


Figura 2.8. Perfil de temperatura en la cámara de alta temperatura del difractómetro Panalytical X'Pert PRO MPD durante la medida de la muestra pulverizada del cristal $\text{NaLu}_{0.5}\text{Yb}_{0.5}(\text{WO}_4)_2$.

Ya que los datos de DRXP no son adecuados para llevar a cabo una determinación estructural completa mediante un refinamiento por el método de Rietveld, debido tanto al elevado número de parámetros que tal refinamiento requiere, como a la presencia de orientaciones preferenciales en las muestras pulverizadas, y para evitar errores en la determinación de los parámetros de celdilla unidad a cada temperatura, se utilizó el procedimiento que se describe a continuación. Se indexaron con la simetría del grupo espacial $I\bar{4}$ conjuntos de ≈ 30 reflexiones hkl observadas en el diagrama de DRXP a cada temperatura. Para poder atribuir los índices, se efectuaron las *simulaciones* de los perfiles de Rietveld a temperatura ambiente de las 5 muestras $\text{NaT}_{1-x}\text{Yb}_x(\text{WO}_4)_2$ ($T = \text{Y}^{3+}$ o Lu^{3+}), con el programa WinPLOTR,¹² utilizando para ello los datos cristalográficos derivados de las determinaciones de rayos X de monocristal previas,

¹² Roisnel T. and Rodriguez Carvajal J., WinPLOTR, plotr@llb.saclay.cea.fr, <http://www-llb.cea.fr/fullweb/winplotr/winplotr.htm>

para comparar las reflexiones de Bragg con las observadas en los experimentos de DRXP. Los parámetros de red fueron entonces calculados y refinados por mínimos cuadrados utilizando el conjunto completo de reflexiones observadas a cada temperatura.

2.6 Determinación de los parámetros de red de muestras policristalinas $\text{NaLu}_{1-x}\text{T}'_x(\text{WO}_4)_2$, $\text{T}' = \text{Y}^{3+}, \text{Gd}^{3+}, \text{La}^{3+}$, $0 \leq x \leq 0.25$

Para el estudio de la evolución de los parámetros de red de $\text{NaLu}(\text{WO}_4)_2$ conforme se va sustituyendo el Lu por otro ion trivalente ópticamente inerte, T' , se emplearon muestras policristalinas $\text{NaLu}_{1-x}\text{T}'_x(\text{WO}_4)_2$, donde $\text{T}' = \text{La}^{3+}$ ($x = 0.03, 0.06, 0.1$ y 0.15), Y^{3+} o Gd^{3+} ($x = 0.05, 0.1, 0.15, 0.2$ y 0.25). Estas muestras se sintetizaron por reacción química en estado sólido de los mismos reactivos utilizados en los crecimientos, por calentamiento al aire hasta 1326 K durante 120 h. La pureza de la fase tetragonal se estableció por análisis de DRXP a temperatura ambiente utilizando un difractómetro Bruker AXS D-8 Advance, con radiación de $\text{uK}\alpha$. El procedimiento de cálculo de los parámetros de red es el mismo anteriormente descrito para las medidas a alta temperatura.

2.7. Medida del índice de refracción lineal

La determinación del índice de refracción lineal se llevó a cabo mediante la preparación de prismas debidamente orientados y pulidos de forma que los ejes cristalográficos a o c del cristal fueran paralelos a la perpendicular de las caras horizontales del prisma, como se muestra en la Figura 2.9.

La luz incidente se polariza de forma que el campo eléctrico, \vec{E} , sea paralelo a uno de los ejes cristalográficos. El ángulo del prisma, α , se calcula a partir de las reflexiones de las caras verticales, y el ángulo de mínima desviación, δ_{\min} , se determina mediante un goniómetro de resolución de $1'$.

La medida del índice de refracción se llevó a cabo empleando las diferentes fuentes de luz láser disponibles en el laboratorio: láseres continuos de colorante y

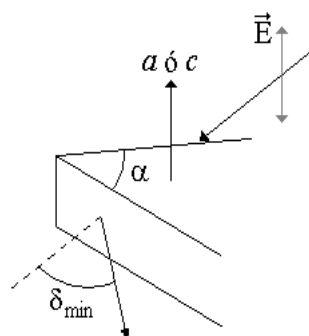


Figura 2.9. Esquema de la técnica de medida del índice de refracción mediante la desviación por un prisma.

Ti-zafiro, las emisiones a 1.06 μm y 1.3 μm de un láser de Nd bombeado por diodo, la emisión a 1.5 μm de un láser HeNe-IR y las líneas de un láser de Ar.

La dispersión se ha ajustado por la ley de Sellmeier corregida por un término infrarrojo,

$$n^2 = A + \frac{B}{1 - (C/\lambda)^2} - D\lambda^2 \quad (\text{Ec. 2.4})$$

donde C corresponde al borde de absorción ultravioleta del cristal, medido directamente en los espectros de absorción óptica. Los otros tres parámetros se obtienen de un ajuste por mínimos cuadrados de los datos experimentales. El mayor error en la medida procede de la determinación del ángulo del prisma debido a la falta de paralelismo entre las caras. Se estima que el error de los índices determinados tienen una incertidumbre de ± 0.002 .

2.8. Caracterización espectroscópica

2.8.1. Absorción óptica

Al propagarse una distancia x en un medio absorbente un haz de luz monocromática con intensidad inicial $I_0(\lambda)$ es atenuado exponencialmente de acuerdo con la ley de Beer-Lambert: $I(\lambda) = I_0(\lambda)e^{-\alpha(\lambda)x}$, donde $\alpha(\lambda)$ es el coeficiente de absorción óptica del medio. En un espectrofotómetro $I_0(\lambda)$ e $I(\lambda)$ son comparados electrónicamente obteniéndose la densidad óptica $OD = \log_{10}(I_0(\lambda)/I(\lambda))$. Estos parámetros experimentales se relacionan con el coeficiente de absorción mediante la expresión:

$$\alpha(\lambda) = \frac{2.303 \cdot OD(\lambda)}{x} \quad (\text{Ec. 2.2})$$

Estas expresiones ignoran la reflectividad de la muestra que generalmente sólo contribuye al fondo de absorción como una constante. Para un sólido que contiene N centros absorbentes por unidad de volumen, se define la sección eficaz de absorción como:

$$\sigma(\lambda) = \frac{\alpha(\lambda)}{N} \quad (\text{Ec. 2.3})$$

con α en cm^{-1} y N en átomos/ cm^3 , σ resulta en cm^2 .

Se han realizado medidas de absorción óptica mediante el empleo de un espectrofotómetro de doble haz de la marca Varian modelo Cary 5E cuyo rango de medida es desde 198 nm hasta 3.3 μm y de 0 a 5 OD. Un esquema del espectrofotómetro se muestra en la Figura 2.10 y un resumen de sus características en la Tabla 2.2.

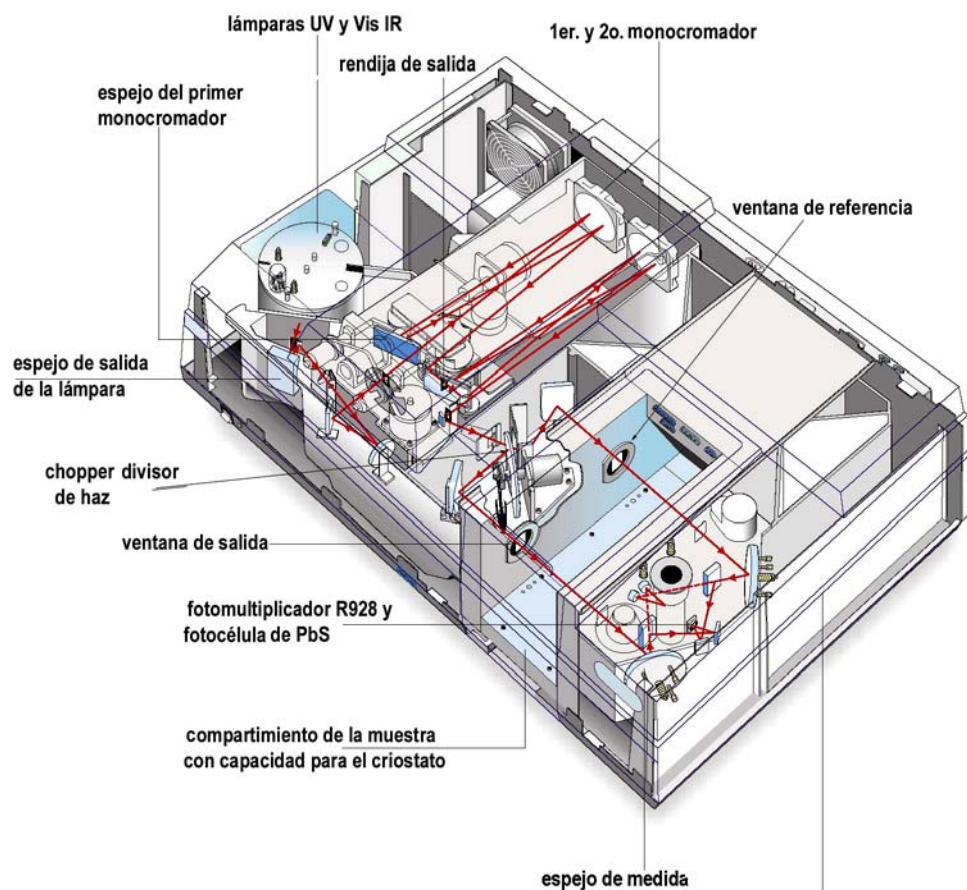


Figura 2.10. Esquema del diseño del espectrofotómetro Cary 5E.

Las discontinuidades en los espectros de absorción que aparecen como consecuencia de cambios de filtros y de detectores han sido corregidas mediante la adquisición de líneas base, que incluyen el fondo de absorción que originan los dispositivos que se emplean, como el polarizador, la lámina despolarizadora y las ventanas del criostato.

Tabla 2.2. Características del espectrofotómetro Cary 5E y parámetros operacionales utilizados.

	Característica		Valor utilizado (donde se aplica)
Fuentes			
UV	Lámpara de deuterio (D ₂)		
Vis-IR	Lámpara QI (Quartz- Iodide)		
Monocromador	Doble fuera de plano tipo Littrow		
Red de difracción	UV-Vis 1200 líneas/mm; NIR 300 líneas/mm. Ambos de 70×45 mm		
Detectores			
UV-Vis	Fotomultiplicador R928		
NIR	Fotocélula de sulfuro de plomo (PbS) enfriada		
Desviación λ (nm)	UV-Vis: ± 0.1 / NIR: ± 0.4		
Parámetros operacionales	UV-Vis	NIR	
Ancho de banda espectral (SBW, nm)	0.01 a 5	0.04 a 20	UV-Vis 0.1nm/ NIR 300 cm ⁻¹
Nivel de energía (cm ⁻¹)	0.048 a 5754	1 a 1000	
Tiempo de promedio (s)	0.033 a 1000	0.033 a 1000	
Rango de intervalos entre medidas (paso)	0.005-1.111 nm / ~1.627-17.335 cm ⁻¹	0.02 a 4.44 nm / ~0.3145-4.075 cm ⁻¹	0.05 nm / 0.1nm
Velocidad de medida (nm/min)	0.001 a 2000	0.004 a 8000	
Filtros de frecuencia			
Rango de operación (λ , nm)			
175-340	Sin filtro		
340-570	WG 320 ("white glass")		
570-800	OG 530 (orange glass)		
800-1200	RG 780 (red and black glass)		
1200-2000	Filtro interferométrico de silicio		
2000-3300	Filtro interferométrico de germanio		

El haz del espectrofotómetro se encuentra parcialmente polarizado en el plano horizontal. Por ello en todas las medidas el eje del polarizador se coloca en horizontal para tener más intensidad de luz. Para cambiar la configuración de la polarización en lugar de mover el polarizador, lo que disminuye la intensidad del haz del espectrofotómetro, se gira la muestra. El polarizador utilizado en los experimentos fue de calcita tipo Glan-Thompson.

A la hora de medir los espectros polarizados se tiene en cuenta la simetría del entorno del sitio donde se aloja el catión ópticamente activo. Si por ejemplo, presenta un eje óptico paralelo al eje *c* cristalográfico, se distinguirán tres posibles configuraciones,

Figura 2.11, según la orientación relativa entre el eje óptico del dopante (eje c) y el campo electromagnético (\mathbf{E} y \mathbf{H}):

- α , el vector de propagación del haz incidente es paralelo al eje óptico del dopante ($\mathbf{E} \perp c$, $\mathbf{H} \perp c$), Figura 2.11 arriba.
- σ , el eje óptico del dopante es perpendicular al vector de propagación y al campo eléctrico del haz incidente ($\mathbf{E} \perp c$, y $\mathbf{H} \parallel c$), Figura 2.11 centro.
- π , el eje óptico del dopante es perpendicular al vector de propagación y paralelo al campo eléctrico del haz incidente ($\mathbf{E} \parallel c$ y $\mathbf{H} \perp c$), Figura 2. 11 abajo.

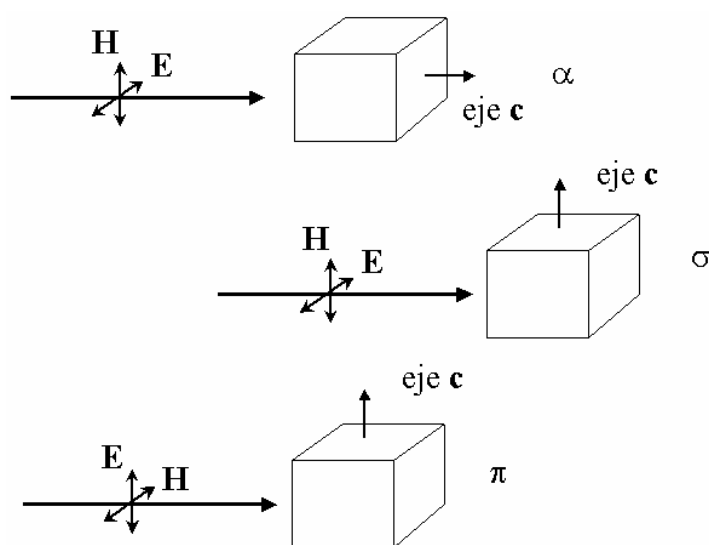


Figura 2.11. Configuraciones α , σ y π , donde c es el eje óptico en el sitio del catión dopante.

Para medir a temperaturas inferiores a la ambiente, se ha empleado un criostato de ciclo cerrado de helio de la marca Sumitomo modelo CNA-11. La muestra se introduce en el criostato donde se hace un vacío del orden de 10^{-6} mbar, y se enfria por conducción mediante el contacto con una pieza de cobre a la que se le extrae calor mediante ciclos de compresión-expansión del He gas. Este sistema permite enfriar hasta 6 K. Para estabilizar la temperatura en el rango 6-300 K se utiliza un controlador de temperatura de la marca Lake Shore Cryotronics. Debido al carácter aislante de las muestras utilizadas y su baja conductividad térmica, su temperatura puede diferir de la que nominalmente marca el controlador. Por ello la temperatura se comprobó con un termopar de tipo E adosado a la muestra. Se ha observado que dicha temperatura depende del grosor de la muestra, generando un gradiente de temperatura entre la cara en contacto directo con el dedo frío del criostato y la cara opuesta. Este gradiente depende

del sistema de sujeción y del área de contacto entre la muestra y el criostato. En cualquier caso, se tiene la certeza de que durante las medidas que requirieron la temperatura más baja, ésta nunca fue superior a 10 K.

2.8.2 Medidas de fotoluminiscencia

Se han realizado medidas de fotoluminiscencia a temperatura ambiente y a temperaturas inferiores hasta 6 K. La fotoluminiscencia consiste en la emisión de luz con longitud de onda λ_{EMI} , producida por la relajación de la energía absorbida de la luz de excitación, λ_{EXC} . La Figura 2.12 muestra un esquema de la técnica de fotoluminiscencia empleada.

Como fuente de excitación de los cristales dopados con Yb^{3+} y Nd^{3+} se ha utilizado un láser continuo de Ti-zafiro de la marca Spectra Physics 3900S ($\lambda = 650$ a 1050 nm). El ancho de banda de la emisión es inferior a 40 GHz (< 1 nm), y el ruido en su salida es inferior al 1% dentro de la banda de 10 Hz a 10 MHz. El haz de salida presenta un modo TEM_{00} y está linealmente polarizado en el plano horizontal. Se dispone de dos juegos de espejos para la emisión en los rangos 750 - 850 y 850 - 1000 nm. Este láser es bombeado por un láser continuo de Ar marca Coherent, modelo Innova 300 polarizado verticalmente con 7.2 W de potencia máxima. Tiene dos modos de emisión, línea a línea o multilínea. Las líneas de emisión del láser de Ar se encuentran a 454 , 458 , 466 , 472 , 476 , 488 , 496 , 501 , 514 y 528 nm.

La luz emitida por la muestra tras la excitación se colecta empleando un sistema de dos lentes convergentes, y se analiza en un espectrómetro marca Spex modelo 340E Minimate, de 40 cm de distancia focal. Se utilizaron dos redes de difracción, de 600 y 1200 líneas/mm, según el rango espectral analizado. La red de 600 líneas/mm cubre eficientemente el rango de $900 - 1800$ nm con un máximo de difracción en 1500 nm y una resolución de 1.5 nm; la red de 1200 líneas/mm abarca el rango de $175 - 900$ nm con un máximo de difracción en 500 nm y una resolución de 0.3 nm. La luz dispersada por el monocromador se analiza empleando diferentes fotodetectores, dependiendo de la región espectral de medida, y la señal eléctrica producida se detecta en fase a la frecuencia impuesta con un *chopper* (Dispositivo mecánico que interrumpe un haz de radiación a intervalos regulares de tiempo) a la luz de excitación mediante un amplificador *lock-in* marca EG&G PARC Princeton Applied Research modelo 5209, y se almacena en un ordenador personal.

Los fotodetectores utilizados son:

- Para las medidas de fotoluminiscencia en el rango visible y para las medidas de vida media se ha utilizado un fotomultiplicador multialcalino marca Hamamatsu modelo R928, refrigerado por efecto Peltier, con un tiempo de respuesta de 2 ns y un rango de detección desde 185 a 900 nm.
- En el rango infrarrojo se utiliza un fotodiodo de Ge de la marca Applied Detector Corporation, modelo 403L, enfriado con N₂ líquido. Posee un pre-amplificador que le proporciona muy buena relación señal-ruido, aunque su tiempo de respuesta es de ~100 ms.

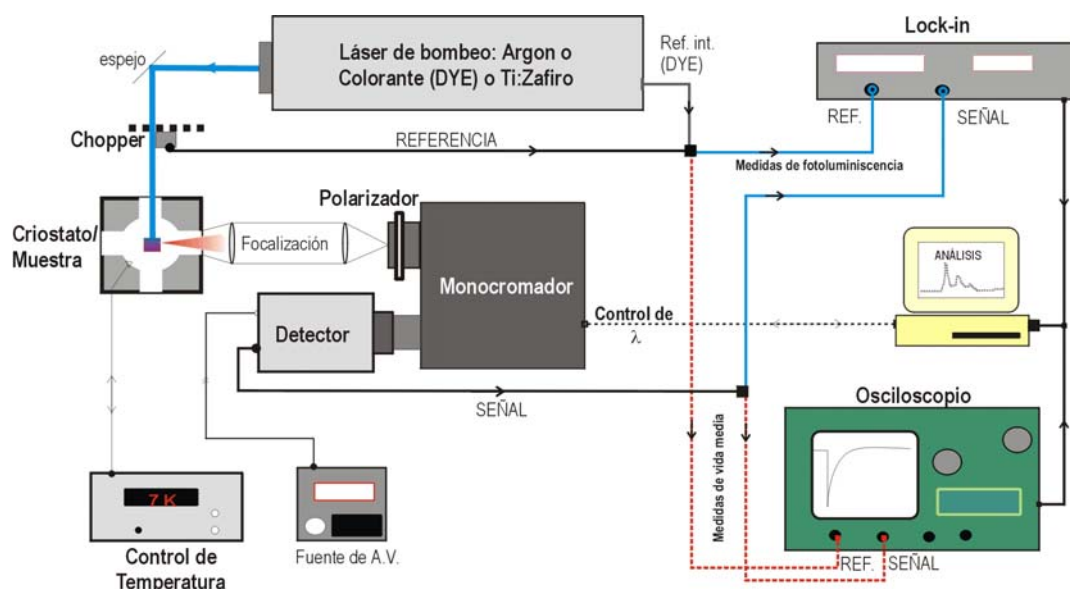


Figura 2.12. Configuración experimental del sistema de detección de la fotoluminiscencia.

Debido a la presencia de la red de difracción y espejos del espectrómetro, así como a la respuesta espectral del detector, la transmisión óptica del sistema de análisis espectral es altamente dependiente de la longitud de onda analizada y su estado de polarización. A fin de obtener valores absolutos para los espectros de emisión se ha calculado la respuesta espectral del sistema de detección utilizando una lámpara halógena de wolframio marca EGG con certificado de calibración para una temperatura de trabajo de 3071 °C.

Para obtener la respuesta espectral **R** del equipo, se toman espectros polarizados de la emisión de la lámpara. El perfil espectral de dicha emisión, **W**, se obtiene de la hoja

de calibración y el espectro medido, \mathbf{M} , es $\mathbf{M}=\mathbf{W}\cdot\mathbf{R}$ (todo en función de λ) o bien, $\mathbf{R}=\mathbf{M}/\mathbf{W}$. Análogamente los datos corregidos (\mathbf{C}) de un espectro de fotoluminiscencia experimental, \mathbf{E} , serán $\mathbf{C}=\mathbf{E}/\mathbf{R}$. La respuesta espectral obtenida se muestra en la figura 2.15. El sistema utilizado para las medidas en la región visible e IR tiene diferentes respuestas según la polarización, especialmente en la relación de intensidades siendo mejor la respuesta en polarización vertical; por tanto en la Figura 2.13 se presenta la corrección en dicha polarización, ya que, como en las medidas de absorción, el cambio en la polarización de las medidas se realiza girando la muestra, no el polarizador.

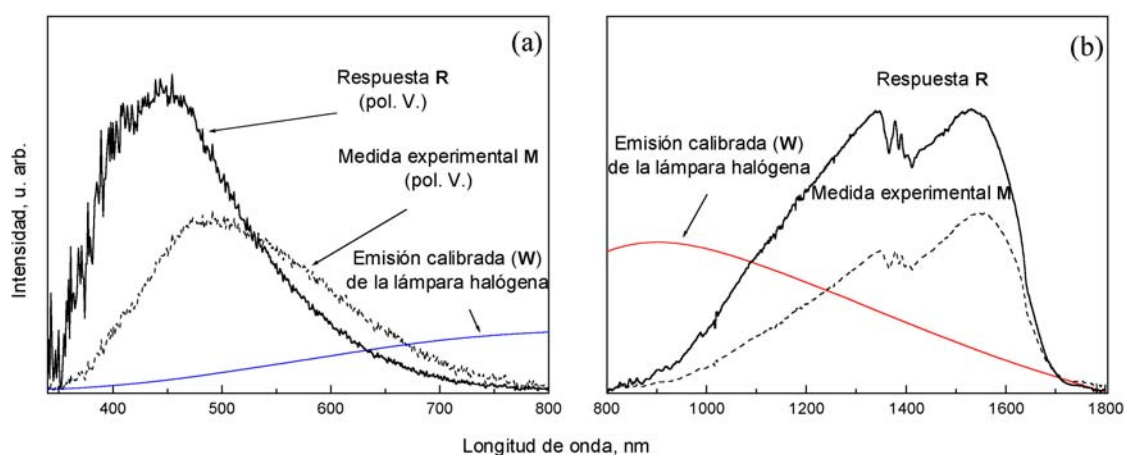


Figura 2.13 Espectros de emisión en polarización vertical \mathbf{M} (línea discontinua) de la lámpara de wolframio calibrada \mathbf{W} y la respuesta del equipo de luminiscencia \mathbf{R} (líneas continuas), tomadas con (a) el fotomultiplicador R2658, y (b) con el fotodiodo de germanio.

2.10. Experimentos de generación de emisión láser

2.10.1 Emisión láser en continuo de Nd^{3+} en $\text{NaLa}(\text{WO}_4)_2$

Para realizar los experimentos láser con el cristal $\text{NaLa}(\text{WO}_4)_2$ dopado con Nd^{3+} se ha utilizado una cavidad de dos espejos cuasi-hemiesférica, que se muestra en la Figura 2.14. Esta cavidad consiste en un espejo de entrada, M1, con un radio de curvatura de 300 cm y otro espejo de salida, OC, de radio de curvatura de 10 cm. En ambos casos la curvatura de los espejos se refiere a la cara interna a la cavidad siendo éstos planos por su cara exterior. El espejo de entrada tiene alta reflectancia (99 %) para la emisión láser esperada ($\lambda_L \approx 1060$ nm) y posee un recubrimiento antirreflectante por su cara externa que le proporciona una alta transmisión (> 90 %) para el bombeo ($\lambda_p \approx 800$ nm). La

transmitancia del espejo de salida para λ_p era alta, y por tanto el bombeo sobre la muestra fue de un único paso. En cuanto a su transmitancia para λ_L se dispuso de dos valores diferentes, $T = 0.2\%$ y 3% . La muestra se colocó lo más cerca posible del espejo de entrada mediante un portamuestras de cobre, que se utilizó además para refrigerar el cristal de forma pasiva por una de las caras laterales a la dirección del bombeo durante los experimentos. El bombeo óptico se llevó a cabo en régimen continuo mediante el láser sintonizable de Ti-zafiro que a su vez fue bombeado con el láser de Ar. El bombeo se focalizó sobre la muestra mediante una lente convergente, L , de focal 15 cm. La longitud de la cavidad se optimizó a 10.5 cm y la cintura del haz se estimó en torno a $45\ \mu\text{m}$. Para la medida de la potencia absorbida por el cristal y la potencia láser de salida se empleó un detector térmico de potencia. Para eliminar la luz de bombeo a la salida de la cavidad y poder medir sólo la potencia láser de salida se emplea un filtro corta-bombeo colocado entre el detector de potencia y el espejo de salida.

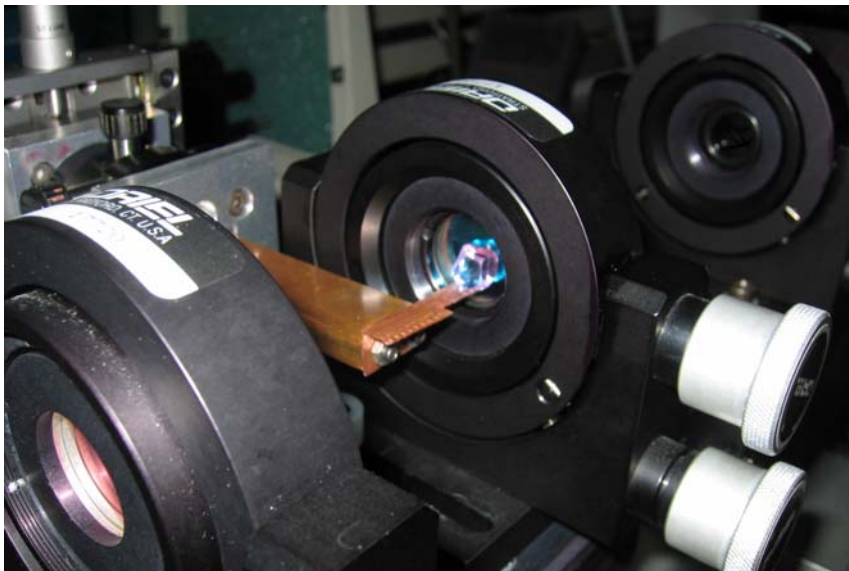
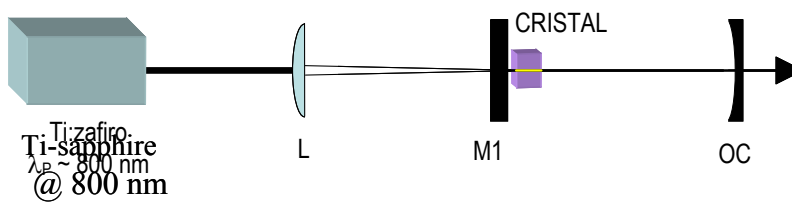


Figura 2.14. Esquema (arriba) y fotografía (abajo) del montaje del experimento láser.

2.10.2 Emisión láser sintonizable de Yb^{3+} en $\text{NaT}(\text{XO}_4)_2$

Los experimentos de oscilación láser del Yb^{3+} se llevaron a cabo en el Max-Born Institute for Nonlinear Optics and Ultrafast Spectroscopy, en Berlín. Primeramente se determinaron las capacidades de funcionamiento láser en continuo de Yb^{3+} en cada una de las matrices tetragonales $\text{NaT}(\text{XO}_4)_2$ estudiadas con bombeo de láser de Ti-zafiro, se exploró el rango de sintonía láser y la generación de pulsos ultracortos en cada caso, y finalmente se determinaron las características de la emisión láser con bombeo directo con láseres de diodo.

2.10.2.1. Oscilación láser con bombeo con láser de Ti-zafiro: Sintonía láser y generación de pulsos ultracortos

La figura 2.15a muestra un esquema de la cavidad óptica en forma de Z de cuatro espejos, astigmáticamente compensados, que fue utilizada para el estudio de la emisión láser en régimen continuo. La cavidad tiene una longitud de ≈ 140 cm. Los cristales se introducen, sin enfriamiento especial, entre los espejos focalizadores M2 y M3 (de radio de curvatura de -10 cm), bajo ángulo de Brewster para evitar pérdidas por reflexión. La focalización del haz del láser de Ti-zafiro, con una potencia máxima de ~ 1.35 W, se hizo mediante una lente convergente (FL) de distancia focal de 6.28 cm, obteniéndose una cintura de haz del orden de 25 μm . El espejo de entrada, M2, es dicróico y presenta un borde muy abrupto en su curva de transmisión, de tal forma que asegura una reflectividad mayor del 99.9 % uniforme en el rango de las longitudes de onda láser esperadas y posee, además, un recubrimiento antirreflectante en la cara exterior a la cavidad para maximizar la transmisión del bombeo sobre el cristal, siendo ésta del 99.8 %. La reflectividad del espejo para λ_L M3 también es del 99.9 % y su transmisión para λ_P es alta (98 %) por lo que el bombeo sobre la muestra es de un único paso. El espejo M4 posee una reflectividad del 99.9 % para λ_L y λ_P . Por último, para el espejo de salida, M1, se disponía de cuatro valores diferentes de transmisión para λ_L , $T_{OC}=1$ %, 3 %, 5 % y 10 %.

Para el estudio de la sintonía de la emisión láser se insertó un filtro birrefringente de dos planos (filtro de Lyot) bajo ángulo de Brewster cerca del espejo de salida, como se muestra en la Figura 2.15a.

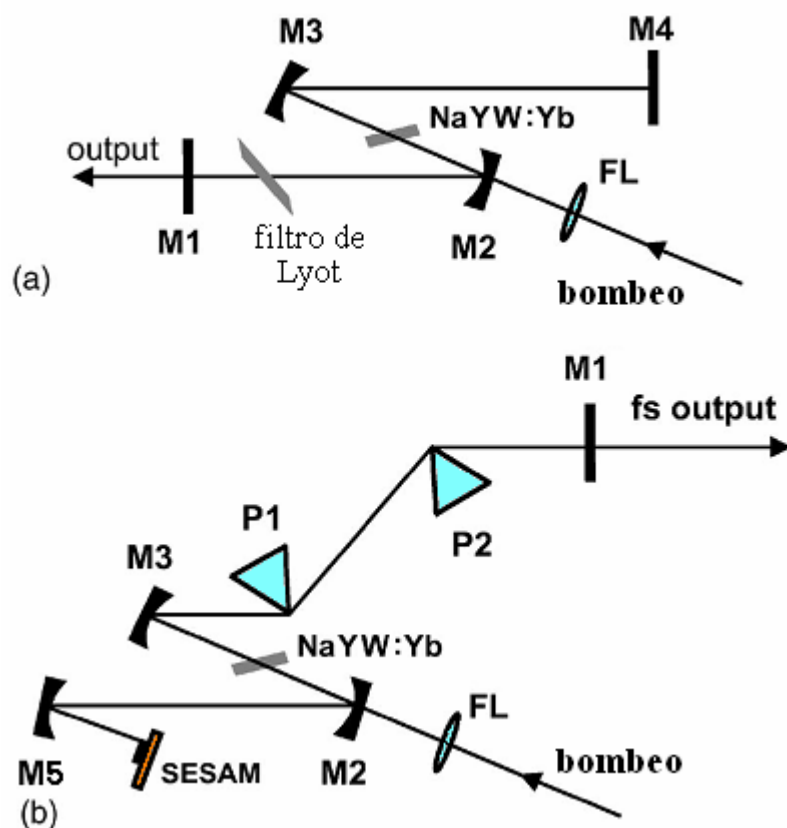


Figura 2.15. Cavidades empleadas para el estudio de (a) la operación láser en régimen continuo y (b) Operación láser pulsada mediante bloqueos de modos, realizada en matrices cristalinas dopadas con Yb.

La generación de pulsos ultracortos del orden de femtosegundos se efectuó mediante la técnica de anclaje de modos láser o *mode-locking*. Para ello se utilizó la misma cavidad anterior a la cual se le añadieron dos prismas SF10 (P1 y P2) con una separación optimizada en cada experimento e insertados en el brazo de salida, y otro espejo adicional, M5, de radio de curvatura – 15 cm en el brazo opuesto para aumentar la fluencia en el espejo de semiconductor absorbente saturable (SESAM, *semiconductor saturable absorber mirror*), que se sitúa en el foco de M5, a 7.5 cm, finalizando el resonador, Figura 2.15b. El SESAM, cuyo esquema se muestra esquemáticamente en la Figura 2.16 se creció mediante la técnica de epitaxia metalorgánica en fase vapor sobre un sustrato de GaAs. El espejo Bragg se compone de 25 pares de capas de AlAs-GaAs. Su banda de alta reflectividad, > 99 %, se extiende desde 1000 nm hasta 1080 nm. El absorbente sobre el espejo Bragg está formado por una capa, correspondiente al pozo

cuántico, de InGaAs de 10 nm de espesor embebido en una capa de GaAs. El pozo cuántico fue implantado con iones As para acelerar la relajación del absorbente saturable. Su tiempo de relajación fue medido mediante la técnica “*pump-probe*”, y es inferior a 5 ps. También se midieron sus características de reflectividad no lineal, resultando una fluencia de saturación de $20 \mu\text{J}/\text{cm}^2$ y la absorción saturable $\sim 1\%$.

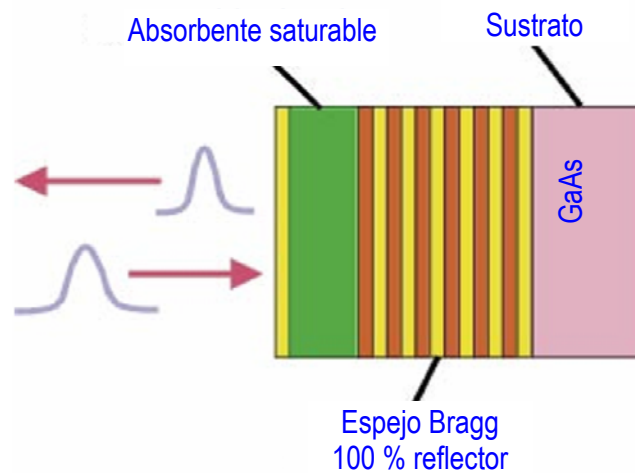


Figura 2.16. Esquema del SESAM utilizado para la técnica de anclaje o bloqueo de modos láser.

2.10.2.2. Oscilación láser con bombeo con diodo láser

La cavidad utilizada para los experimentos láser en los que el bombeo se realizó con diodo láser fue la misma que la empleada en el caso de bombeo con Ti-zafiro (véase la figura 2.15). El diodo láser de alto brillo, InGaAs, utilizado para bombear consiste en un mono-emisor de banda ancha de $50 \mu\text{m}$, que proporciona una potencia de hasta 4.7 W. La longitud de onda de emisión láser tiene una anchura espectral (FWHM) de 4 nm y se puede sintonizar desde 960 hasta 980 nm por medio de la temperatura de operación del diodo láser. Debido a que la divergencia del haz del diodo láser es mayor que en el Ti-zafiro se empleó un sistema de lentes para colimarlos. Para focalizarlos en la muestra se utilizó una lente con una distancia focal de 6.28 cm.

2.11. Medida del índice de refracción no lineal

Para la medida del índice de refracción no lineal, n_2 , se empleó la técnica z-scan mostrada esquemáticamente en la Figura 2.17. La técnica consiste en la medida del cambio en la transmitancia a través de una pequeña apertura colocada en el campo lejano frente a la posición de la muestra respecto al punto focal del haz láser que la atraviesa. Este cambio en la transmitancia se origina por la variación que se produce en el índice de refracción debido al paso de un haz de luz intenso a través de la muestra. Si el haz láser es espacialmente gaussiano y el índice de refracción no lineal positivo, la muestra se comportará como una lente de GRIN (*gradient index optics*) convergente al ser atravesada por el haz. Tal como se indica en la Figura 2.18 cuando la muestra se acerque al foco su índice de refracción aumentará en su zona central, lo que originará una focalización añadida al haz. La transmitancia en la apertura disminuirá. Cuando la muestra se aleja del foco, pero aún se encuentra lo suficientemente cerca como para notar los efectos de la no linealidad, el haz se focaliza a la salida de la muestra, y por tanto, la transmitancia en la apertura aumenta.

Se utilizó un láser pulsado de Ti-zafiro en el rango de los picosegundos, bombeado por otro láser doblado de Nd-Yag Millennia Xs y amplificado por un Legend Coherent Amplifier operando a un ritmo de repetición de 1 KHz. La energía del pulso láser utilizada en las medidas fue de 3 - 10 μJ y su duración de 2.1 ps cuando la longitud de onda del láser era de 820 nm, y de 2.7 ps para 850 nm, resultando con ello un valor de pico de irradiancia en el foco de entre 82 y 274 GW/cm^2 .

El haz láser que resultaba del amplificador era bastante divergente, y por ello se empleó un sistema telescópico de espejos para colimarlo. A continuación, el haz se divide en dos brazos mediante un divisor de haz, para utilizar uno de los haces como referencia. El otro haz se focalizó, con una cintura de haz de $\approx 25 \mu\text{m}$ de radio, ω_0 , utilizando una lente convergente de focal 150 mm. Este parámetro, ω_0 , se mide con una cámara CCD. La apertura del campo lejano se situó a 1 m de distancia desde el punto focal, y su transmisión fue aproximadamente del 21.5% para todas las medidas.

Se utilizaron dos medidores de potencia calibrados para determinar la intensidad del láser en los dos brazos del haz. Mediante el cociente de intensidades entre el fotodetector 1 y el fotodetector 2 se evita el ruido causado por posibles fluctuaciones de

la intensidad láser. La medida de n_2 se realizó en las diferentes configuraciones de polarización que requiere la caracterización de los cristales $\text{NaT}(\text{XO}_4)_2$ e $\text{Yb-Li}_3\text{Gd}_3\text{Ba}_2(\text{MoO}_4)_8$ medidos.

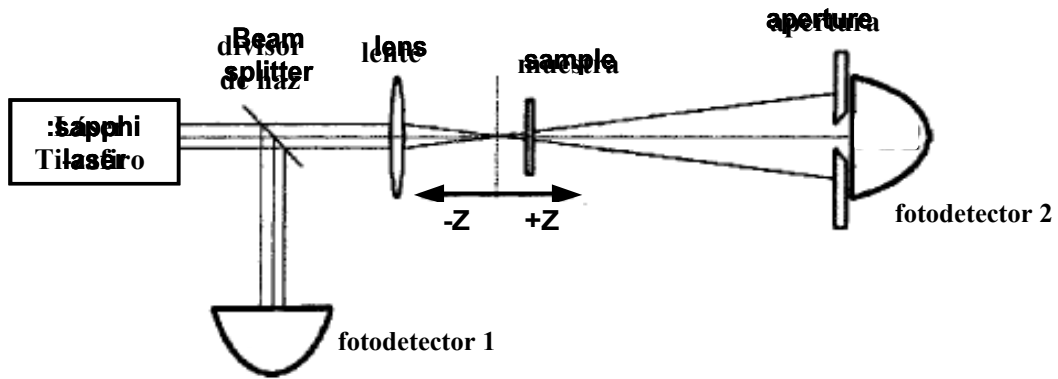


Figura 2.17. Esquema del montaje experimental de la configuración z-scan estándar.

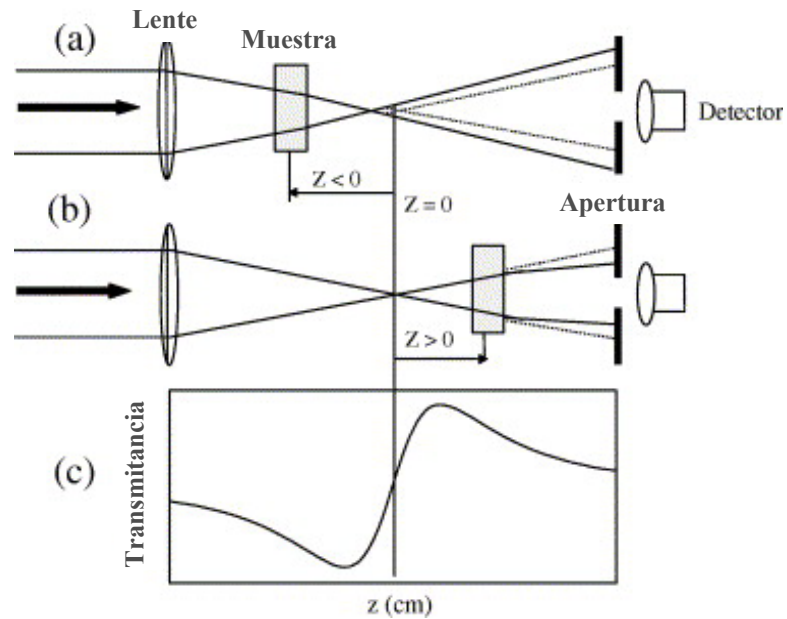


Figura 2.18. Esquema de la autofocalización del haz láser producido por una muestra de índice de refracción no lineal positivo, y su repercusión en la medida de la transmitancia.

Caracterización de las matrices $\text{NaT}(\text{WO}_4)_2$ y efecto de la incorporación de Yb^{3+}

3.1. Introducción

De la familia de cristales de dobles volframatos $\text{NaT}(\text{WO}_4)_2$ de la que nos ocupamos en esta Memoria se dispone de alguna información cristalográfica, obtenida únicamente con muestras policristalinas, de $\text{NaLa}(\text{WO}_4)_2$,¹ $\text{NaGd}(\text{WO}_4)_2$,^{2,3,4} y $\text{NaLu}(\text{WO}_4)_2$,⁵ y sólo $\text{NaBi}(\text{WO}_4)_2$ ^{6,7,8,9,10} y $\text{NaGd}(\text{WO}_4)_2$ ¹¹ han sido estudiados previamente por difracción de

¹ H. Li, G. Hong, S. Yue, *Zhoungguo Xitu Xuebao* **8**, 37 (1990).

² M. V. Mokhosoev, V. I. Krivobok, S. M. Aleikina, N. S. Zhigulina, and N. G. Kisel', *Inorg. Mater.* **3**, 1444 (1967) [transl. from *Izv. Akad. Nauk SSSR, Neorg. Mater.* **3**, 1657 (1967)].

³ E. Ya. Rode, V. N. Karpov and M. M. Ivanova, *Russ. J. Inorg. Chem.* **16**, 905 (1971) [transl. from *Zhur. Neorg. Khim.* **16**, 1713 (1971)].

⁴ JCPDS-card 25-0829. McIlvried, McCarthy (1973).

⁵ R. F. Klevtsova, L. A. Glinskaya, L. P. Kozeeva and P. V. Klevtsov, *Sov. Phys. Crystallogr.* **17**, 672 (1973).

⁶ M. Mokhosoev, S. Aleikina, *Izv. Akad. Nauk. Neorg. Mater.* **2**, 2084 (1966).

⁷ L. G. Sillen, H. Sundvall, *Arkiv Kemi. Mineral. Geol. A* **17**, 1 (1943).

⁸ L. G. Sillen, H. Sundvall, *Arkiv Kemi. Mineral. Geo. B.* **17**, 10 (1943).

⁹ J. Hanuza, A. Benzar, A. Haznar, M. Maczka, A. Pietraszko, J.H. van der Maas, *Vib. Spectros.* **12**, 25 (1996).

¹⁰ A. Wąskowska, L. Gerward, J. Staun Olsen, M. Maczka, T. Lis, A. Pietraszko and W. Morgenroth, *J. Sol. State Chem.* **178**, 2218 (2005).

rayos X (DRX) en monocristal. Sin embargo, estos resultados, incluso los procedentes de análisis de DRX con monocristales, son contradictorios. Así, los primeros estudios realizados sobre monocristales de $\text{NaBi}(\text{WO}_4)_2$, atribuían la estructura a los grupos espaciales tetragonales $I4_1$ (Nº 80) o $I4_1/a$ (Nº 88), con $Z = 2$.^{6,7,8} En este caso los iones Bi^{3+} ocuparían un único sitio con simetría local C_2 o S_4 , respectivamente. Análisis posteriores más detallados concluyeron que la estructura cristalina pertenece al grupo espacial no centrosimétrico $I\bar{4}$ (Nº 82),⁹ con Na^+ y el Bi^{3+} ocupando al azar dos posiciones no equivalentes en la red, ambas con simetría puntual S_4 . Sin embargo, más recientemente, una re-evaluación de la estructura por el mismo grupo de autores anteriores vuelve a proporcionar la simetría del grupo espacial $I4_1/a$.¹⁰ Estas diferencias podrían deberse a la posible composición no estequiométrica de algunos cristales, que se han crecido bajo diferentes condiciones, y a los diferentes procedimientos experimentales que se siguieron en los estudios cristalográficos. Tampoco se dispone de datos de difracción de rayos X en monocristal de los correspondientes cristales dopados en Yb^{3+} . En el caso del volframato estequiométrico en Yb^{3+} , $\text{NaYb}(\text{WO}_4)_2$, existen notorias discrepancias acerca de los parámetros de celda unidad a 300 K, de forma que $a = 5.3309 \text{ \AA}$, $c = 11.6669 \text{ \AA}$, obtenidos con medidas de DRX en polvo policristalino,¹² resultaban ser considerablemente mayores que otros que se habían determinado previamente, $a = 5.18 \text{ \AA}$, $c = 11.19 \text{ \AA}$,³ y $a = 5.175 \text{ \AA}$, $c = 11.190 \text{ \AA}$,¹³ aunque en todos los casos se establecía que la simetría era tetragonal, del grupo espacial $I4_1/a$.

Tanto si la simetría correcta de los cristales $\text{NaT}(\text{WO}_4)_2$ corresponde al grupo espacial centrosimétrico $I4_1/a$ (Nº 88) o al acéntrico $I\bar{4}$ (Nº 82), se trata de cristales estructuralmente desordenados, ya que los cationes alcalinos monovalentes Na^+ y los trivalentes T^{3+} comparten bien un único sitio cristalográfico $4b$, de simetría S_4 , en proporción 50% Na^+ y 50% T^{3+} , o se distribuyen sobre dos posiciones cristalográficas diferentes, $2b$ y $2d$, ambas con simetría puntual S_4 , con predominio de uno de los dos tipos de cationes en cada sitio. En el último caso, los dos poliedros de coordinación TO_8 , alrededor de $2b$ y de $2d$, presentan distancias y ángulos de enlace ligeramente diferentes. Si como cabe esperar Yb^{3+} sustituye al cation T^{3+} , los múltiples entornos

¹¹ E. V. Zharikov, G. M. Kuz'micheva, D. A. Lis, Yu. M. Papin, V. B. Rybakov, B. A. Smirnov, and K. A. Subbotin, *Neorg. Mater.* **39**, 200 (2003) [transl. from *Inorg. Mater.* **39**, 151 (2003)].

¹² J. Sadanandam and S.V. Suryanarayana, *Nat Acad. Sci. Lett.* **2**, 195 (1979).

¹³ JCPDS-ICDD File number 25-0887.

locales asociados con la ocupación compartida de cada uno de sitios darán lugar a una distribución de campos del cristal para Yb^{3+} , que estará relacionada con la estructura de las bandas de los espectros ópticos de absorción y fotoluminiscencia. Ya que la anchura total de las bandas corresponde fundamentalmente a la convolución de las contribuciones de los entornos locales de cada tipo de sitio, cabe esperar un aumento en la misma con el incremento del número de sitios cristalográficos de Yb^{3+} . Por tanto, el primer motivo del interés del análisis cristalográfico de los cristales $\text{NaT}(\text{WO}_4)_2$ surge de la relevancia que el conocimiento de la estructura cristalina tiene en la correcta interpretación del ensanchamiento inhomogéneo observado en los espectros ópticos de Yb^{3+} en dichos cristales.

La tecnología de láseres de disco (thin disk laser)¹⁴ utiliza cristales dopados con Yb^{3+} , que tienen ventajas sobre los que incorporan Nd^{3+} . Entre estas ventajas están las relacionadas con el menor defecto cuántico de la emisión láser $^2\text{F}_{5/2} \rightarrow ^2\text{F}_{7/2}$ del Yb^{3+} frente a la $^4\text{F}_{3/2} \rightarrow ^4\text{I}_{11/2}$ del Nd^{3+} en el rango espectral de $\sim 1\mu\text{m}$, -que implica menos carga térmica para la matriz cristalina-, así como el menor *quenching* de la fotoluminiscencia de Yb^{3+} , -que permite la incorporación de niveles de dopado más elevados que para Nd^{3+} -. En esta tecnología el medio láser activo consiste en discos con espesores inferiores a $< 200\mu\text{m}$, considerablemente inferiores al diámetro del haz láser, de tal forma que el calor que se genera se extrae preferentemente por la cara posterior del disco, en la dirección longitudinal y no en la transversal, véase el esquema de la Figura 3.1. Tales discos láser son mecánicamente frágiles y difíciles de manejar. Para reforzarlos, preservándolos de posibles fracturas, pueden disponerse como una lámina sobre un sustrato cristalino ópticamente inerte más grueso ($\approx 1\text{ mm}$), esto es un *composite* láser,¹⁵ con una serie de beneficios adicionales tales como la reducción de la tendencia a la emisión espontánea amplificada transversal (si el sustrato tiene un índice de refracción similar), y una posible mejora en el enfriamiento.

¹⁴ A. Giesen, *Laser Technik J.* **2**, 42 (2005).

¹⁵ L. Zapata, R. Beach R. and S. Payne, *Composite Thin-Disk Laser Scaleable to 100 kW Average Power Output and Beyond*, 2000, Lawrence Livermore National Laboratory, Preprint UCRL-JC-138786.

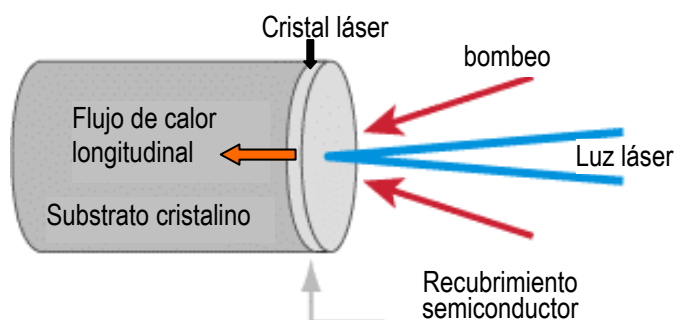


Figura 3.1. Esquema de un *composite* láser constituido por un disco activo láser sobre un sustrato ópticamente inerte.

La respuesta láser de estos *composites* se ve fuertemente afectada por la presencia de defectos, que causan dispersión de la luz, originados en la interfase capa/sustrato, y que se propagan a la capa cristalina láser. Desde este punto de vista, para el crecimiento epitaxial de *composites* láser libres de defectos se requiere que el desacuerdo entre los parámetros de red de la capa láser y el sustrato sea el menor posible. Las matrices cristalinas ópticamente inertes basadas en Y^{3+} y Lu^{3+} son los sustratos más adecuados, en principio, para el crecimiento epitaxial de capas láser dopadas en Yb^{3+} ^{16,17} debido a la semejanza entre los radios iónicos de los cationes Y^{3+} , Lu^{3+} and Yb^{3+} , 1.019, 0.977 y 0.985 Å, respectivamente.¹⁸

El concepto de láser de disco se ha aplicado con gran éxito en la producción de potencias láser muy elevadas¹⁹ y en láseres sintonizables.²⁰ El material activo láser de referencia en la demostración de sintonía en láseres de disco es el YAG dopado con Yb^{3+} , en un rango relativamente estrecho, ≈ 35 nm en torno a 1030 nm. Desde este punto de vista, si el posible desorden estructural de los cristales tetragonales $\text{NaT}(\text{WO}_4)_2$ dopados en Yb^{3+} se traduce en una optimización del rango de sintonía de la emisión láser, el diseño adecuado de *composites* de estos materiales los convertiría en candidatos a tener muy en cuenta en la tecnología de láseres de disco.

¹⁶ S. B. Ubizskii, A.O. Matkovskii, S. S. Melnyk, I. M. Syvorotka, V. Müller, V. Peters, K. Petermann, A. Beyertt and A. Giesen, *Phys. Status Sol. (a)* **201**, 791 (2004).

¹⁷ U. Griebner, J. Liu, S. Rivier, A. Aznar, R. Grunwald, R. M. Solé, M. Aguiló, F. Díaz, and V. Petrov, *IEEE J. Quant. Electr.* **41**, 408 (2005).

¹⁸ R. D. Shannon, *Acta Cryst. A* **32**, 751 (1976).

¹⁹ C. Stewen, K. Contag, M. Larionov, A. Giesen and H. Hügel, *IEEE J. Sel. Topics Quant. Electron.* **6**, 650 (2000).

²⁰ U. Brauch, A. Giesen, M. Karszewski, C. Stewen, A. Voss, *Opt. Lett.* **20**, 713 (1995).

Independientemente del método que se utilice para el crecimiento del sustrato cristalino, el crecimiento de la capa cristalina activa láser $\text{NaT}_{1-x}\text{Yb}_x(\text{WO}_4)_2$ ($T = \text{Y}^{3+}$ o Lu^{3+}) mediante epitaxia de fase líquida requerirá la utilización de un fundido a temperatura elevada, típicamente ≈ 1200 K. Se podrán generar defectos en la etapa de crecimiento para acomodar la diferencia de los parámetros de red entre la capa láser y el sustrato. Otros defectos se pueden crear en el proceso de enfriamiento hasta temperatura ambiente, debido a la disminución de las tensiones asociadas a las diferentes propiedades térmicas de la capa láser y el sustrato cristalino.

Hasta el momento no se dispone de información cristalográfica suficientemente detallada relativa a la evolución con la temperatura de los parámetros de red de los cristales $\text{NaT}(\text{WO}_4)_2$ ($T = \text{Y}^{3+}$ o Lu^{3+}), puros y dopados con Yb^{3+} , como para abordar con éxito el crecimiento epitaxial de *composites* susceptibles de ser utilizados eficientemente como láseres de disco. Por ello, la adquisición de tal información será de interés fundamental.

Otra posible aplicación de las capas dopadas con Yb^{3+} es la producción de guías de onda láser basadas en el incremento en el índice de refracción con el dopado en Yb^{3+} .²¹ De hecho, el dopado con Yb^{3+} hace aumentar el índice de refracción extraordinario de $\text{NaGd}(\text{WO}_4)_2$,²² por lo que esta aplicación es también posible para los *composites* láser basados en dobles volfratos tetragonales.

Para aportar los datos que ayuden a resolver las cuestiones que se han planteado, este Capítulo abordará:

i) la determinación de la estructura cristalina de los cristales $\text{NaT}(\text{WO}_4)_2$, $T = \text{La}^{3+}$, Y^{3+} , Lu^{3+} , puros y dopados con Yb^{3+} , a temperatura ambiente, mediante el análisis de los datos de DRX de monocristal, en cada caso. Estos datos se compararán con los que previamente se determinaron para $\text{NaGd}(\text{WO}_4)_2$, puro y dopado con Yb^{3+} ,²² y para $\text{NaBi}(\text{WO}_4)_2$ ²³ que en algunos casos también se incluirán en las Tablas de resultados. Otros datos cristalográficos, más extensos, de estos últimos cristales podrán consultarse en el Anexo.

²¹ Y. E. Romanyuk, C. N. Borca, M. Pollnau, S. Rivier, V. Petrov, U. Griebner, *Opt. Lett.* **31**, 53 (2006).

²² C. Cascales M. D. Serrano, F. Esteban-Betegon, C. Zaldo, R. Peters, J. Johannsen, M. Mond, K. Peterman, G. Huber, L. Ackermann, D. Rytz, C. Dupré, M. Rico, U. Griebner, V. Petrov, *Phys. Rev. B*, **17**, 174114 (2006).

²³ M. Rico, A. Méndez-Blas, V. Volkov, M. A. Monge, C. Cascales, A. Knif, M. T. Fernández-Díaz and C. Zaldo, *J. Opt. Soc. Am.* **23**, 2066 (2006).

ii) la caracterización de la evolución con la temperatura de los parámetros de red de $\text{NaT}(\text{WO}_4)_2$ y $\text{NaT}_{1-x}\text{Yb}_x(\text{WO}_4)_2$ ($T = \text{Y}^{3+}, \text{Lu}^{3+}$), y el cálculo de sus tensores de expansión térmica.

Además se determinarán el rango de transparencia y los índices de refracción de los cristales $\text{NaT}(\text{WO}_4)_2$, $T = \text{La}^{3+}, \text{Gd}^{3+}, \text{Y}^{3+}, \text{Lu}^{3+}$.

3.2. Caracterización estructural de los cristales $\text{NaT}(\text{WO}_4)_2$, puros y dopados con Yb^{3+}

3.2.1. Caracterización estructural a temperatura ambiente de cristales $\text{NaT}(\text{WO}_4)_2$, $T = \text{La}^{3+}, \text{Y}^{3+}$ y Lu^{3+} , puros y dopados con Yb^{3+}

El procedimiento que se ha seguido para la determinación estructural consiste en una evaluación inicial de la importancia de algunas reflexiones hkl seleccionadas que son ausencias sistemáticas en el grupo espacial $I4_1/a$. Para ello se realizaron medidas individuales de difracción de rayos X (DRX) mediante barrido en ϕ de la intensidad de cada una de estas reflexiones. Las medidas se realizaron a temperatura ambiente, y se utilizó un difractómetro Enraf-Nonius CAD4 con radiación K_α de Mo. Las reflexiones que se seleccionaron para este propósito son aquellas que son excepciones de las ausencias sistemáticas impuestas por la simetría del plano a , esto es, las $h-h0$, donde $h \neq 2n$, que son reflexiones permitidas en $I\bar{4}$ y en $I\bar{4}_1$, así como las prohibidas con relación a las ausencias sistemáticas del eje 4_1 , $00l$, donde l es par pero $\neq 4n$, que son permitidas únicamente en el grupo espacial $I\bar{4}$. Los valores medios obtenidos de múltiples medidas de cada una de las anteriores reflexiones analizadas se compararon, para cada cristal, con la intensidad del fondo (IF), obtenida promediando la intensidad de reflexiones $00l$, $l \neq 2n$, que son ausencias sistemáticas en los tres grupos espaciales anteriores. Los resultados se recogen en las Tablas 3.1 y 3.2. Puede observarse que la intensidad de las reflexiones seleccionadas, en particular de 002 y $1-10$, están bastante por encima del nivel de IF en todos estos cristales, lo que conduce a la conclusión de que sólo la simetría del grupo espacial $I\bar{4}$ describe adecuadamente los datos experimentales de DRX. Además, de los datos que aparecen en la Tabla 3.1(a) se deduce que la intensidad relativa de las reflexiones $00l$ y $h-h0$, que consideramos un indicador de la distorsión desde el grupo espacial centrosimétrico $I4_1/a$ al acéntrico $I\bar{4}$, se incrementa en la secuencia $\text{NaBi}(\text{WO}_4)_2 < \text{NaGd}(\text{WO}_4)_2 < \text{NaLa}(\text{WO}_4)_2$, y

los de la Tabla 3.1(b) sugieren que la incorporación de Yb^{3+} en $\text{NaGd}(\text{WO}_4)_2$ incrementa, asimismo, tal distorsión.

El segundo paso consiste en el análisis de los datos DRX de monocristal, recogidos a temperatura ambiente en un difractómetro Bruker SMART CCD. Para cada cristal el refinamiento de la estructura cristalina se realizó en el grupo espacial $I\bar{4}$, y en cada caso se determinaron los parámetros de la celdilla unidad, las coordenadas atómicas, la distribución de los cationes Na^+ y $\text{T}^{3+}(\text{Yb}^{3+})$ en los sitios cristalográficos que comparten, esto es, los factores de ocupación (FO) de dichos sitios, y los factores de desplazamiento anisotrópico, positivos para todos los átomos. Los valores de los factores de desacuerdo fueron muy satisfactorios en todos los casos. Las Tablas 3.2 a 3.4 contienen los detalles de los refinamientos y los parámetros de celdilla unidad, a temperatura ambiente, de cada cristal. Además, en estas últimas Tablas se han incluido, como complemento de los datos que aparecen en la Tablas 3.1(a)-(b), el número de reflexiones hkl , recogidas con intensidad $I > 3\sigma(F)$ (F factor de estructura), que constituyen excepciones de las ausencias sistemáticas del plano a y del eje 4_1 . Estas reflexiones están, por tanto, por encima del umbral de intensidad $I > 2\sigma(I)$ para la reflexiones que se incluyen en cada refinamiento. Las Tablas 3.5 a 3.7 presentan, en cada caso, los resultados acerca de las coordenadas atómicas, los FO de Na^+ y $\text{T}^{3+}(\text{Yb}^{3+})$ en los sitios que ocupan, los desplazamientos isotrópicos de los átomos, y la composición del cristal que se deriva del refinamiento. De los resultados incluidos en las Tablas 3.2-3.7, además de los que se incluyen en el Anexo para $\text{NaBi}(\text{WO}_4)_2$ y $\text{NaGd}(\text{WO}_4)_2$, puro y dopado con Yb^{3+} , pueden extraerse varias conclusiones:

- i) La simetría de todos estos cristales es $I\bar{4}$ (Nº 82), con dos sitios cristalográficos diferentes $2b$ y $2d$, cada uno de ellos compartidos entre Na^+ y $\text{T}^{3+}(\text{Yb}^{3+})$. Con relación a las matrices puras, y ya que la distribución catiónica no corresponde a la estadística del 50% sobre cada sitio, existe un cierto grado de orden estructural sobre $2b$ y $2d$, que sería mayor en $\text{NaLa}(\text{WO}_4)_2$ y $\text{NaY}(\text{WO}_4)_2$ que en las restantes, $\text{NaGd}(\text{WO}_4)_2$, $\text{NaLu}(\text{WO}_4)_2$ y $\text{NaBi}(\text{WO}_4)_2$, y en ésta última como la distribución está ya más cercana a la estadística, el desorden estructural alrededor de tales sitios sería máximo.
- ii) Con relación al grupo de los cristales no dopados, se observan diferencias en el número de reflexiones $00l$ y $h-h0$ que superan el umbral $I > 3(\sigma)$ sobre el total de las que se incluyen en el refinamiento $I > 2(\sigma)$, en cada caso. El

número claramente mayor de estas reflexiones para $\text{NaLa}(\text{WO}_4)_2$ que para los restantes $\text{NaY}(\text{WO}_4)_2$, $\text{NaGd}(\text{WO}_4)_2$, $\text{NaLu}(\text{WO}_4)_2$ y $\text{NaBi}(\text{WO}_4)_2$, hace pensar que $\text{NaLa}(\text{WO}_4)_2$ presenta el mayor grado de distorsión desde la simetría $I4_1/a$ a la $I\bar{4}$.

- iii) Los resultados sobre los cristales dopados $\text{NaY}_{1-x}\text{Yb}_x(\text{WO}_4)_2$, $\text{NaGd}_{1-x}\text{Yb}_x(\text{WO}_4)_2$ y $\text{NaLu}_{1-x}\text{Yb}_x(\text{WO}_4)_2$ sugieren que la incorporación de Yb^{3+} modifica la estructura cristalina del cristal puro aumentando el orden catiónico alrededor de los sitios $2b$ y $2d$.
- iv) Las composiciones de los cristales que se derivan de los refinamientos de los datos de DRX indican que aquellos que se crecieron por el método Czochralski, $\text{NaT}(\text{WO}_4)_2$ con $T = \text{La}^{3+}$, Gd^{3+} , Y^{3+} y Bi^{3+} , son deficientes en Na^+ , deficiencia que es del orden del 5%, y que se compensa por la incorporación de un exceso de $\text{T}^{3+}(\text{Yb}^{3+})$. La compensación de carga eléctrica supondría a su vez la existencia de vacantes de W^{6+} . La deficiencia no se observa en los cristales crecidos por el método de flujo con fundentes TSSG, $\text{NaLu}(\text{WO}_4)_2$ y $\text{NaLu}_{1-x}\text{Yb}_x(\text{WO}_4)_2$. Estas diferencias en la composición están relacionadas con las temperaturas de crecimiento requeridas por cada método, que influyen en la volatilidad de Na^+ y de W^{6+} , así como en la incorporación en el cristal de los cationes constituyentes, proporcionados por el flujo utilizado. Estos resultados son consistentes con la bien conocida volatilidad de Na^+ y W^{6+} que tiene lugar durante el proceso de crecimiento del cristal. Los compuestos formados por resolidificación sobre el tubo cerámico alrededor del crisol de Pt de los vapores emitidos por el fundido se identificaron como bronce volframio y Na, esto es, como fases resultantes de la intercalación de Na en WO_3 , Na_xWO_3 , $x < 1$.²⁴ Las composiciones derivadas del análisis de DRX presentan una excelente concordancia con las que se determinaron por análisis de espectrometría de fluorescencia de rayos X (XRFS), tal como puede comprobarse comparando estos datos con los de la Tabla 2.1.
- v) Los parámetros de red de la serie $\text{NaGd}_{1-x}\text{Yb}_x(\text{WO}_4)_2$ decrecen con el aumento en la concentración de Yb^{3+} , en concordancia con algunos datos previos obtenidos del análisis de DRX de muestras policristalinas.^{2,3,4,11}

²⁴ R. C. T. Slade, B. C. West, and G. P. Hall, *Sol. State. Ionics* **32/33**, 154 (1989).

Por su relevancia en el crecimiento de cristales *composites* para láseres de disco, el análisis detallado de los parámetros de red en las series $\text{NaY}_{1-x}\text{Yb}_x(\text{WO}_4)_2$ y $\text{NaLu}_{1-x}\text{Yb}_x(\text{WO}_4)_2$, así como de su evolución con la temperatura (tensores de expansión térmica) serán el objetivo de la Sección 3.2.2, que se presenta más adelante.

La Tabla 3.8 recoge algunas distancias interatómicas seleccionadas de los cristales puros $\text{NaLa}(\text{WO}_4)_2$, $\text{NaGd}(\text{WO}_4)_2$, $\text{NaY}(\text{WO}_4)_2$, $\text{NaLu}(\text{WO}_4)_2$ y $\text{NaBi}(\text{WO}_4)_2$. Puede observarse que en cada caso las distancias de enlace Na/T(Yb)-O difieren de uno a otro de los dos poliedros de coordinación alrededor de los cationes en sitios $2d$ (I) y $2b$ (II).

La estructura cristalina de los dobles volframatos tetragonales $\text{NaT}(\text{WO}_4)_2$, con simetría del grupo espacial $I\bar{4}$, contiene dos tipos de tetraedros WO_4 , y dos tipos de antiprismas cuadrados distorsionados Na/T(Yb)O_8 , véanse las Figuras 3.2(a)-(d). Puede describirse como consistente en cadenas paralelas de tetraedros WO_4 y poliedros Na/T(Yb)O_8 , de un único tipo en cada hilera, que comparten un vértice a lo largo de las direcciones a y b , mientras que en la dirección c dos poliedros Na/T(Yb)O_8 diferentes de dos cadenas consecutivas, unidos por una arista común, forman unidades diméricas $[\text{Na/T(Yb)}]_2\text{O}_{12}$, véase la Figura 3.2b, de tal forma que cada poliedro Na/T(Yb)O_8 comparte cuatro de sus aristas con cuatro Na/T(Yb)O_8 del otro tipo, y los ocho vértices con tetraedros WO_4 .

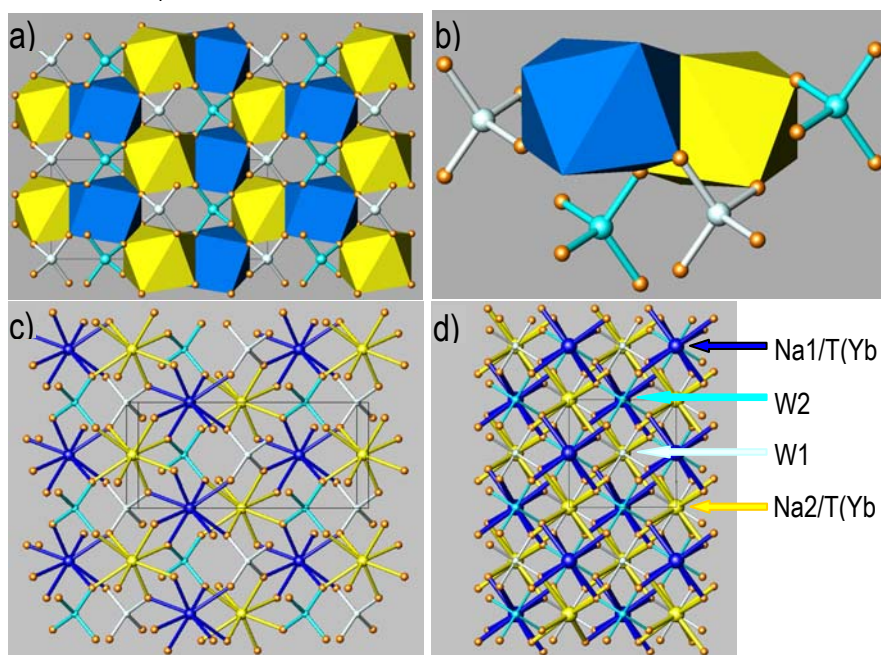


Figura 3.2. a) y c) Proyección en el plano ac de la estructura tetragonal de los cristales $\text{NaT}(\text{WO}_4)_2$, que muestra los poliedros $(\text{Na/T})\text{O}_8$ alrededor de las posiciones $2d(1)$ y $2b(2)$, y los dos tipos de tetraedros WO_4 ; b) Detalle de las unidades diméricas $(\text{Na/T})_2\text{O}_{14}$, con una arista común; d) Proyección de la estructura en el plano ab , que muestra cada poliedro Na/T(Yb)O_8 rodeado por cuatro poliedros Na/T(Yb)O_8 del otro tipo.

Tabla 3.1. Evaluación de la distorsión $I4_1/a \rightarrow I \bar{4}$ a partir de la intensidad relativa de reflexiones individuales en a) cristales $\text{NaT}(\text{WO}_4)_2$ $\text{T}=\text{La}^{3+}$, Gd^{3+} , Bi^{3+} ; b) cristales $\text{NaGd}_{1-x}\text{Yb}_x(\text{WO}_4)_2$.

(a)

		$\text{NaLa}(\text{WO}_4)_2$	$\text{NaGd}(\text{WO}_4)_2^{22}$	$\text{NaBi}(\text{WO}_4)_2^{23}$
$(00l), l \text{ par y } \neq 4n:$				
	$(002)/F$	77/5	42/3	34/12
	$(006)/F$	20/5	3/3	19/12
$(h-h \ 0), h \neq 2n:$				
	$(1-10)/F$	52/5	18/3	25/12
	$(3-30)/F$	5/5	4/3	15/12

(b)

		x=0	x=0.01	x=0.2	x=0.25
$(00l), l \text{ par y } \neq 4n:$					
	$002/F$	42/3	38/5	89/6	175/5
	$006/F$	3/3	4/5	23/6	16/5
$(h-h \ 0), h \neq 2n:$					
	$(1-10)/F$	18/3	30/3	46/6	39/5
	$(3-30)/F$	4/3	5/5	3/6	7/5

Para definir una referencia de intensidad adecuada, la intensidad del fondo F se ha estimado como el valor medio de la intensidad de varias reflexiones $00l$ con $l \neq 2n$ prohibidas en los tres grupos espaciales considerados.

Tabla 3.2. Datos a 296(2) K y detalles del refinamiento del cristal $\text{NaLa}(\text{WO}_4)_2$ ^{a, b, c}

Fórmula nominal en el fundido	$\text{NaLa}(\text{WO}_4)_2$
Sistema cristalino, grupo espacial	Tetragonal, $I\bar{4}$
Dimensiones de celda unidad (Å):	a = b= 5.3575(7) c = 11.671(2)
Volumen (Å ³)	335.00(9)
Z, Densidad calculada (Mg/m ³)	2, 6.519
Coeficiente absorción (mm ⁻¹)	40.582
Tamaño del crystal (mm ³)	0.10 x 0.09 x 0.05
Rango de recogida de datos θ (°)	3.49 – 28.70
Índices límite hkl	7 a 6, -5 a 6, -7 a 15
Reflexiones recogidas/únicas	636 / 342 [R(int) = 0.0346]
Datos / restricciones / parámetros	342 / 2 / 32
Bondad del ajuste en F ²	0.928
Índices finales R [$I > 2\sigma(I)$] R ₁ , wR ₂	0.0675, 0.1638
Índices R (todos los datos) R ₁ , wR ₂	0.0675, 0.1639
Coeficiente de extinción	0.11(4)
Excepciones de las ausencias sistemáticas:	
hkl $I > 3\sigma$ para el eje 4 ₁	5
$[hkl$ totales $I > 2\sigma(I)$]	[8]
hkl $I > 3\sigma$ para el plano a	15
$[hkl$ totales $I > 2\sigma(I)$]	[15]

^a Radiación Mo K α λ (Å) 0.71073 (Å).

^b Corrección de absorción SADABS.

^c Método de refinamiento: mínimos cuadrados en matriz completa en F².

Tabla 3.3. Datos a 296(2) K y detalles del refinamiento de los cristales $\text{NaY}(\text{WO}_4)_2$ y $\text{NaY}_{1-x}\text{Yb}_x(\text{WO}_4)_2$ ^{a, b, c}

Fórmula nominal en el fundido	NaYW	NaY _{0.9} Yb _{0.1} W
Sistema cristalino, grupo espacial	Tetragonal, $I\bar{4}$	
Dimensiones de celda unidad (Å):	$a=b=5.2014(4)$ $c=11.2740(12)$	$a=b=5.2018(8)$ $c=11.2719(25)$
Volumen (Å ³)	305.01(5)	305.00(8)
Z, Densidad calculada (Mg/m ³)	2, 6.616	2, 6.616
Coefficiente absorción (mm ⁻¹)	47.130	47.126
Tamaño del crystal (mm ³)	0.2x0.1x0.1	0.15x0.09x0.05
Rango de recogida de datos θ (°)	3.61-33.02	3.62-28.99
Índices límite hkl	-7 a 4, -6 a 7, -15 a 5	-7 a 3, -4 a 7, -14 a 13
Reflexiones recogidas/únicas	786/453 [R _{int} = 0.0297]	648/316 [R _{int} = 0.0486]
Datos / restricciones / parámetros	453/ 2 /32	316/ 2 /34
Bondad del ajuste en F ²	1.117	0.996
Índices finales R [$I > 2\sigma(I)$] R ₁ , wR ₂	0.0567, 0.1486	0.0599, 0.1959
Índices R (todos los datos) R ₁ , wR ₂	0.0657, 0.1689	0.0655, 0.2028
Coefficiente de extinción	0.019(3)	0.035(11)
Excepciones de las ausencias sistemáticas:		
hkl $I > 3\sigma$ para el eje 4_1	2	1
$[hkl]$ totales $I > 2\sigma(I)$	(3)	(2)
hkl $I > 3\sigma$ para el plano a	8	3
$[hkl]$ totales $I > 2\sigma(I)$	(16)	(14)

^a Radiación Mo K_α λ (Å) 0.71073 (Å).

^b Corrección de absorción SADABS.

^c Método de refinamiento: mínimos cuadrados en matriz completa en F².

Tabla 3.4. Datos a 296(2) K y detalles del refinamiento de los cristales $\text{NaLu}(\text{WO}_4)_2$ y $\text{NaLu}_{1-x}\text{Yb}_x(\text{WO}_4)_2$ ^{a, b, c} ($\text{NaLu}_{1-x}\text{Yb}_x\text{W}$).

Fórmula nominal en el fundido	NaLuW	NaLu _{0.9} Yb _{0.1} W	NaLu _{0.5} Yb _{0.5}
Sistema cristalino, grupo espacial		Tetragonal, $I\bar{4}$	
Dimensiones de celda unidad (Å):	$a=b=5.1692(3)$ $c=11.1832(15)$	$a=b=5.1702(11)$ $c=11.179(4)$	$a=b=5.1715(7)$ $c=11.190(2)$
Volumen (Å ³)	298.82(5)	298.83(13)	299.26(8)
Z, Densidad calculada (Mg/m ³)	2, 7.709	2, 7.709	2, .687
Coefficiente absorción (mm ⁻¹)	54.866	54.864	54.351
Tamaño del crystal (mm ³)	0.2x0.12x0.07	0.15x0.1x0.08	0.2x0.12x0.1
Rango de recogida de datos θ (°)	3.64 - 30.44	3.65 - 33.04	3.64 - 27.88
Índices límite hkl	-5 a 6, -7 a 3, -15 a 12	-7 a 4, -4 a 7, -15 a 12	-3 a 5, -6 a 6, -14 a 14
Reflexiones recogidas/únicas	727/405 [R _{int} =0.0258]	754/446 [R _{int} =0.0512]	725/309 [R _{int} =0.0298]
Datos / restricciones / parámetros	405/ 2 / 34	446/ 2 /22	309/ 2 / 34
Bondad del ajuste en F ²	1.075	1.013	1.217
Índices finales R [$I > 2\sigma(I)$] R ₁ , wR ₂	0.0617, 0.1698	0.0570, 0.1523	0.0439, 0.1385
Índices R (todos los datos) R ₁ , wR ₂	0.0657, 0.1761	0.0695, 0.1641	0.0511, 0.1537
Coefficiente de extinción	0.09(2)	0.10(2)	0.027(7)
Excepciones de las ausencias sistemáticas:			
hkl $I > 3\sigma$ para el eje 4 ₁	3	1	3
[hkl totales $I > 2\sigma(I)$]	[5]	[3]	[7]
hkl $I > 3\sigma$ para el plano a	3	2	10
[hkl totales $I > 2\sigma(I)$]	[14]	[11]	[18]

^a Radiación Mo K_α λ (Å) 0.71073 (Å).

^b Corrección de absorción SADABS.

^c Método de refinamiento: mínimos cuadrados en matriz completa en F².

Tabla 3.5. Coordenadas atómicas ($\times 10^4$), desplazamientos equivalentes isotrópicos ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) y factores de ocupación OF para el cristal $\text{NaLa}(\text{WO}_4)_2$

$\text{NaLa}(\text{WO}_4)_2$						
Átomo, sitio, x, y, z, U_{eq}^a	Na(I)/La(I)	2d	$\frac{1}{2}$	0	$\frac{1}{4}$	12(5)
	Na(II)/La(II)	2b	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$	0	10(6)
	W(1)	2a	0	0	0	12(2)
	W(2)	2c	0	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{4}$	6(3)
	O(1)	8g ^b	2360(50)	8570(50)	850(14)	16(6)
	O(2)	8g ^b	2400(60)	3560(50)	1660(20)	14(6)
OF ^c	Na(I)/La(I)	2d	0.35(3)/0.65(3)			
	Na(II)/La(II)	2b	0.63(3)/0.37(3)			
Composición refin. DRX				$\text{Na}_{0.98(3)}\text{La}_{1.02(3)}\text{WO}_4$		

^a U_{eq} se define como un tercio de la traza del tensor ortogonalizado U_{ij} .

^b Coordenadas atómicas $\times 10^4$.

^c Los factores de ocupación en los sitios 2b y 2d se refinaron sin restricción entre ellos.

Tabla 3.6. Coordenadas atómicas ($\times 10^4$), desplazamientos equivalentes isotrópicos ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) y factores de ocupación OF para los cristales $\text{NaY}(\text{WO}_4)_2$ y $\text{NaY}_{1-x}\text{Yb}_x(\text{WO}_4)_2$

				NaY(WO ₄) ₂			Yb:NaY(WO ₄) ₂ (x=0.1)		
Átomo, sitio, x, y, z, U(eq) ^a	Na(I)/T(I)	2d	½	0	¼	10(8) ½	0	¼	17(5)
	Na(II)/T(II)	2b	½	½	0	14(6) ½	½	0	7(6)
	W(1)	2a	0	0	0	8(1) 0	0	0	26(4)
	W(2)	2c	0	½	¼	11(2) 0	½	¼	9(1)
	O(1)	8g ^b	2390(30)	8480(30)	845(14)	17(3) 2420(40)	8360(40)	850(20)	17(6)
	O(2)	8g ^b	2460(40)	3410(30)	1643(14)	18(3) 2450(60)	3530(50)	1660(30)	35(7)
	FO ^c	Na(I)/T(I)	2d	0.67(1)/ 0.33(1)			0.67(1)/ 0.33(1)		
Na(II)/T(II)		2b	0.26(1)/ 0.74(1)			0.26(1)/ 0.74(1)			
FO	W(1)	2a	0.92(5)						
FO	W(2)	2c	0.93(4)						
Composición refin. DRX				Na _{0.93(1)} Y _{1.07(1)} (WO ₄) ₂			Na _{0.93(2)} T _{1.07(1)} (WO ₄) _{1.85(8)}		

^a U_{eq} se define como un tercio de la traza del tensor ortogonalizado U_{ij} .

^b Coordenadas atómicas $\times 10^4$.

^c Los factores de ocupación en los sitios 2b y 2d se refinaron sin restricción entre ellos.

Tabla 3.7. Coordenadas atómicas ($\times 10^4$), desplazamientos equivalentes isotrópicos ($\text{\AA}^2 \times 10^{-3}$) y factores de ocupación OF para los cristales $\text{NaLu}(\text{WO}_4)_2$ y $\text{NaLu}_{1-x}\text{Yb}_x(\text{WO}_4)_2$

NaLu(WO ₄) ₂															Yb:NaLu(WO ₄) ₂ (x=0.1)					Yb:NaLu(WO ₄) ₂ (x=0.5)				
Átomo, sitio, x, y, z, U(eq) ^a	Na(I)/T(I)	2d	½	0	¼	8(4)	½	0	¼	6(6)	½	0	¼	7(3)										
	Na(II)/T(II)	2b	½	½	0	8(5)	½	½	0	7(4)	½	½	0	10(2)										
	W(1)	2a	0	0	0	8(3)	0	0	0	5(4)	0	0	0	8(2)										
	W(2)	2c	0	½	¼	8(2)	0	½	¼	4(3)	0	½	¼	10(2)										
	O(1)	8g ^b	2380(30)	8450(30)	870(13)	20(5)	2420(50)	8410(50)	870(20)	17(7)	244(3)	846(2)	852(12)	18(4)										
	O(2)	8g ^b	2440(30)	3380(30)	1633(13)	12(5)	2510(50)	3390(50)	1640(20)	18(7)	2450(30)	3380(30)	1641(13)	19(4)										
FO ^c	Na(I)/T(I)	2d	0.57(1)/ 0.43(1)					0.56(1)/ 0.44(1)					0.59(2)/ 0.42(4)											
	Na(II)/T(II)	2b	0.42(1)/ 0.58(1)					0.43(1)/ 0.57(1)					0.40(2)/ 0.59(4)											
FO	W(1)	2a	0.95(2)					1.00(3)					-											
FO	W(2)	2c	0.97(2)					0.98(2)					-											
Composición refin. DRX			Na _{0.99(1)} T _{1.01(1)} (WO ₄) _{1.92(6)}					Na _{0.99(1)} T _{1.01(1)} (WO ₄) _{1.98(8)}					Na _{0.99(2)} T _{1.01(6)} (WO ₄) ₂											

^a U_{eq} se define como un tercio de la traza del tensor ortogonalizado U_{ij} .

^b Coordenadas atómicas $\times 10^4$.

^c Los factores de ocupación en los sitios 2b y 2d se refinaron sin restricción entre ellos.

^d T=Lu/Yb. No se ha refinado independientemente el FO para Yb dado la semejanza de factores de scattering con el Lu.

Tabla 3.8. Distancias de enlace seleccionadas (\AA) en los cristales $\text{NaT}(\text{WO}_4)$, T= La, Gd, Y, Lu y Bi

	NaLaW	NaGdW	NaYW	NaLuW	NaBiW ^a
Na/T(I)-O(1) $\times 4$	2.51(3)	2.461(16)	2.438(15)	2.408(13)	2.489(3)
Na/T(I)-O(2) $\times 4$	2.56(3)	2.457(12)	2.414(14)	2.395(15)	2.487(3)
Na/T(II)-O(1) $\times 4$	2.58(3)	2.478(13)	2.453(18)	2.441(16)	2.481(3)
Na/T(II)-O(2) $\times 4$	2.51(3)	2.450(16)	2.420(17)	2.405(15)	2.475(3)
W(1)-O(1) $\times 4$	1.78(3)	1.766(16)	1.756(17)	1.762(16)	1.781(4)
W(2)-O(2) $\times 4$	1.79(3)	1.790(14)	1.804(15)	1.799(16)	1.801(4)
Na/T(I)-Na/T(II)	3.9610(5)	3.8689(3)	3.8350(5)	3.8074(3)	
Na/T(I)-W(1)	3.9610(5)	3.8689(3)	3.8350(5)	3.8074(3)	
Na/T(I)-W(2)		3.7081(4)	3.6779(3)	3.6552(2)	
Na/T(II)-W(1)		3.7081(4)	3.6779(3)	3.6552(2)	
Na/T(II)-W(2)	3.9610(5)	3.8689(3)	3.8350(5)	3.8074(3)	

^a según los datos de difracción de neutrones-ILL

3.2.2. Caracterización estructural de los cristales $\text{NaT}(\text{WO}_4)_2$ y $\text{NaT}_{1-x}\text{Yb}_x(\text{WO}_4)_2$, $\text{T} = \text{Y}^{3+}$, Lu^{3+} , en el rango de temperatura 300-973 K

Para predecir la evolución con la temperatura de los *composites* $\text{NaT}_{1-x}\text{Yb}_x(\text{WO}_4)_2$ / $\text{NaT}(\text{WO}_4)_2$ ($\text{T} = \text{Y}^{3+}$ o Lu^{3+}) durante las etapas de crecimiento epitaxial y enfriamiento posterior, así como bajo los efectos del calentamiento inducido por el bombeo óptico, se han determinado los parámetros de celda unidad y evaluado los tensores de expansión térmica α_{ij} , entre 300 y 975 K, de los correspondientes cristales puros y dopados en Yb^{3+} . Esta determinación permitirá la elección del sustrato más conveniente para el crecimiento de capas epitaxiales láser $\text{NaT}_{1-x}\text{Yb}_x(\text{WO}_4)_2$.

Conociendo los datos anteriores, y mediante la adecuada adaptación de las composiciones de la capa láser dopada en Yb^{3+} y del sustrato cristalino en el *composite*, se va proponer una aproximación para alcanzar desajuste cero entre sus parámetros de red.

El análisis de los diagramas de DRX de polvo policristalino de los cinco cristales estudiados $\text{NaT}_{1-x}\text{Yb}_x(\text{WO}_4)_2$, $\text{T} = \text{Y}^{3+}$, $x = 0, 0.1$; $\text{T} = \text{Lu}^{3+}$, $x = 0, 0.1, 0.5$, muestras pulverizadas para este estudio, indica que la simetría cristalina no se modifica en todo el rango estudiado de temperatura. Como ejemplo, la Figura 3.3 muestra los difractogramas realizados hasta 973 K para la muestra pulverizada del cristal $\text{NaLu}_{0.9}\text{Yb}_{0.1}(\text{WO}_4)_2$.

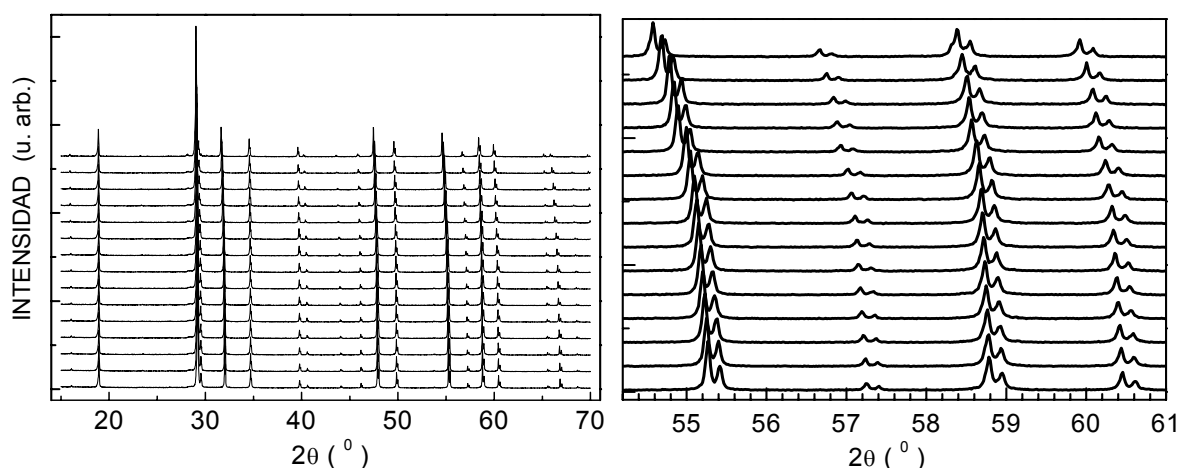


Figura 3.3. Evolución con la temperatura de los diagramas de difracción de rayos X del cristal pulverizado $\text{NaLu}_{0.9}\text{Yb}_{0.1}(\text{WO}_4)_2$. La ampliación muestra el detalle de algunas reflexiones bien resueltas a ángulos 2θ grandes.

Las Tablas 3.9 y 3.10 muestran los valores de los parámetros de celda unidad a y c determinados para los cristales $\text{NaY}_{1-x}\text{Yb}_x(\text{WO}_4)_2$ y $\text{NaLu}_{1-x}\text{Yb}_x(\text{WO}_4)_2$ para cada temperatura T medida, respectivamente. La comparación de sus evoluciones se presenta en la Figura 3.4. Puede observarse que en todos los casos se produce un aumento de los parámetros cuando se eleva la temperatura. La Figura 3.5 muestra la variación de la relación c/a con T .

Tabla 3.9. Parámetros de celda unidad ^a (Å) de los dobles volframatos tetragonales $\text{NaY}_{1-x}\text{Yb}_x(\text{WO}_4)_2$, a temperaturas hasta 973 K

$\text{NaY}_{1-x}\text{Yb}_x(\text{WO}_4)_2$				
$x = 0$			$x = 0.1$	
T (K)	a (Å)	c (Å)	a (Å)	c (Å)
303	5.2045	11.2783	5.2016	11.2728
323	5.2052	11.282	5.2026	11.2764
348	5.2061	11.2872	5.2035	11.2817
373	5.2069	11.2921	5.2044	11.2867
398	5.208	11.2978	5.2056	11.292
423	5.209	11.3031	5.2066	11.2975
448	5.2102	11.3088	5.2077	11.3036
473	5.2112	11.3141	5.2089	11.3092
523	-	-	5.2111	11.3207
573	5.2161	11.3369	5.2136	11.3311
673	5.2208	11.3565	-	-
773	5.2257	11.3746	5.2224	11.3758
873	5.2302	11.3957	5.2271	11.3946
973	5.2354	11.414	5.232	11.4103

^a Los errores estimados son ± 0.0005 Å y ± 0.0009 Å en los parámetros a y c , respectivamente.

Tabla 3.10. Parámetros de celda unidad ^a (Å) de los dobles volfratos tetragonales $\text{NaLu}_{1-x}\text{Yb}_x(\text{WO}_4)_2$, a temperaturas hasta 973 K.

$\text{NaLu}_{1-x}\text{Yb}_x(\text{WO}_4)_2$						
$x = 0^b$			$x = 0.1$		$x = 0.5$	
T (K)	a (Å)	c (Å)	a (Å)	c (Å)	a (Å)	c (Å)
303	5.1652	11.1738	5.1655	11.1749	5.1714	11.1865
323	5.1661	11.1764	5.1662	11.1768	5.1720	11.1887
348	5.1673	11.1792	5.1675	11.1803	5.1729	11.1929
373	5.1684	11.1842	5.1687	11.1854	5.1739	11.1978
398	5.1692	11.1896	5.1697	11.1902	-	-
423	5.1703	11.1953	5.1708	11.1955	5.1759	11.2074
448	5.171	11.2002	5.1716	11.2008	5.1773	11.2123
473	5.1723	11.2052	5.1728	11.2055	5.1780	11.2176
523	5.1745	11.2152	5.1751	11.2157	5.1804	11.2279
573	5.1764	11.2259	5.1772	11.2262	5.1827	11.2378
673	5.1807	11.2460	5.1816	11.2465	5.1873	11.2582
773	5.1847	11.2654	5.1860	11.2659	5.1923	11.2785
873	5.1899	11.2857	5.1912	11.2863	5.1966	11.2992
973	5.1946	11.3075	5.1960	11.3079	5.2015	11.3198

^a Los errores estimados son ± 0.0005 Å y ± 0.0009 Å en los parámetros a y c, respectivamente.

^b En este cristal se detectó el dopado accidental de Yb^{3+} , con concentración (XRFS) $[\text{Yb}] = 0.006$ mol%.

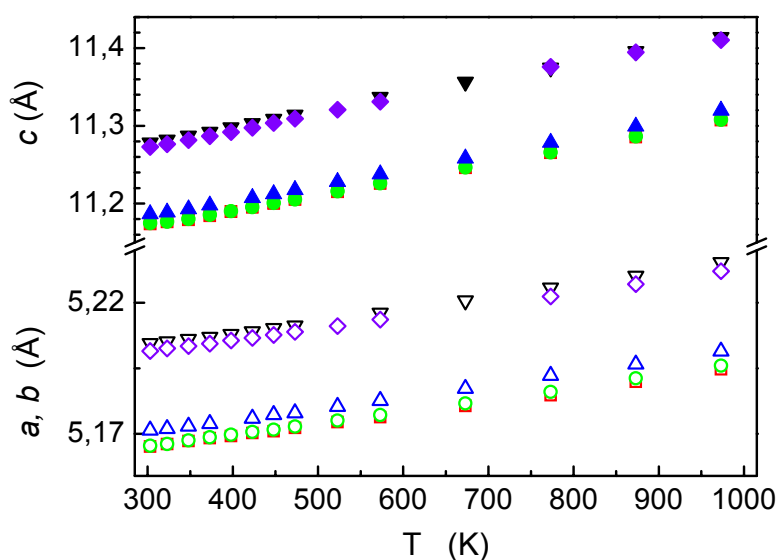


Figura 3.4. Evolución con la temperatura de los parámetros de red a (símbolos huecos) y c (símbolos llenos) para la fase $I4$ de los dobles volfratos de Na: $\nabla, \blacktriangledown$ $\text{NaY}(\text{WO}_4)_2$, \diamond, \blacklozenge $\text{NaY}_{0.9}\text{Yb}_{0.1}(\text{WO}_4)_2$, \square, \blacksquare $\text{NaLu}(\text{WO}_4)_2$, \circ, \bullet $\text{NaLu}_{0.9}\text{Yb}_{0.1}(\text{WO}_4)_2$, Δ, \blacktriangle $\text{NaLu}_{0.5}\text{Yb}_{0.5}(\text{WO}_4)_2$.

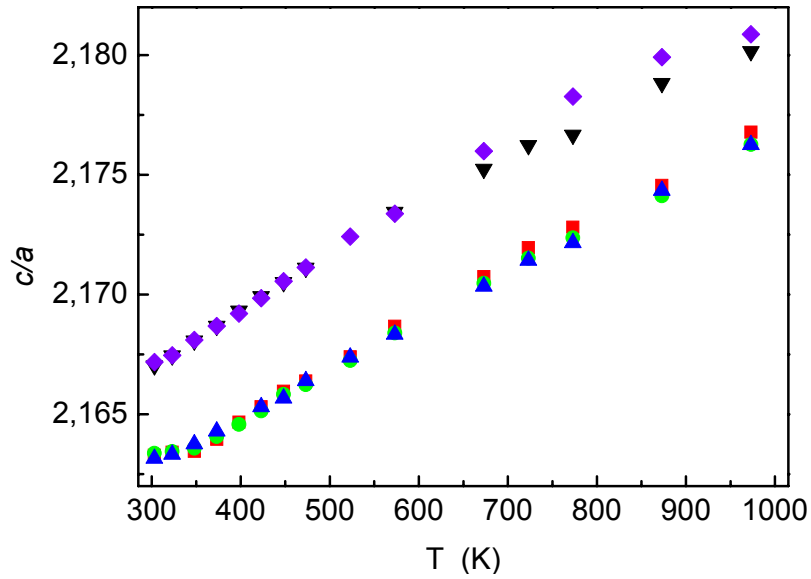


Figura 3.5. Evolución con la temperatura de la relación c/a en la fase $I\bar{4}$ de los dobles volframos de Na: \blacktriangledown $\text{NaY}(\text{WO}_4)_2$, \blacklozenge $\text{NaY}_{0.9}\text{Yb}_{0.1}(\text{WO}_4)_2$, \blacksquare $\text{NaLu}(\text{WO}_4)_2$, \bullet $\text{NaLu}_{0.9}\text{Yb}_{0.1}(\text{WO}_4)_2$, \blacktriangle $\text{NaLu}_{0.5}\text{Yb}_{0.5}(\text{WO}_4)_2$.

3.2.2.1. Tensor de expansión térmica de los cristales $\text{NaT}(\text{WO}_4)_2$ y $\text{NaT}_{1-x}\text{Yb}_x(\text{WO}_4)_2$, $T = \text{Y}^{3+}$, Lu^{3+} , en el rango de temperatura 300-973 K.

La deformación de la celda unidad dU debido a una variación de temperatura dT se expresa como un tensor de rango 2, $dU_{ij} = \alpha_{ij}dT$, donde α_{ij} (K^{-1}) son los coeficientes del tensor de expansión térmica. A una temperatura dada, el conocimiento de los coeficientes principales α_{ij} y de la dirección de los ejes principales del tensor permite la identificación de las direcciones “duras” y “blandas”, correspondientes a aquellas con interacciones intermoleculares fuertes y más débiles, respectivamente.

En los cristales tetragonales hay únicamente dos componentes independientes principales del tensor de expansión térmica, $\alpha_1 \equiv \alpha_2$ (según los ejes a y b) y α_3 (en la dirección del eje c). Para los cristales $\text{NaT}(\text{WO}_4)_2$ éstos pueden ser determinados a partir de los cambios producidos por efecto de la T en los parámetros de red, evaluando la relación entre la variación de la expansión del parámetro a o c correspondiente y la temperatura

$$\alpha(T) = \frac{\Delta p(T)}{p_{\text{RT}} \times \Delta T} \quad (\text{Ec. 3.1})$$

donde p_{RT} es el parámetro a temperatura ambiente (303 K en nuestros experimentos), $\Delta p(T) = p(T) - p_{\text{RT}}$ es el cambio en el parámetro para una temperatura dada, e ΔT es el incremento de temperatura por encima de la temperatura ambiente.

Para los cristales $\text{NaT}(\text{WO}_4)_2$ las curvas correspondientes a la evolución con T de los coeficientes de expansión térmica α_1 y α_3 en la dirección de los ejes cristalográficos a and c , respectivamente, se muestran en la Figura 3.6 y las curvas de la evolución de α_3/α_1 en la Figura 3.7.

Se aprecia un cambio significativo en estos coeficientes en el rango de 303 a 500 K, especialmente para $\text{NaLu}_{1-x}\text{Yb}_x(\text{WO}_4)_2$ ($x=0, 0.1$), pero por encima de 500 K, sus valores se hacen prácticamente constantes.

La Tabla 3.11 indica los valores promedio de α_1 y α_3 , en el intervalo 500-973 K. En todos los cristales examinados el coeficiente de expansión en la dirección del eje c es ~ 2 veces el correspondiente en la dirección a , esto es, la expansión térmica es fuertemente anisotrópica.

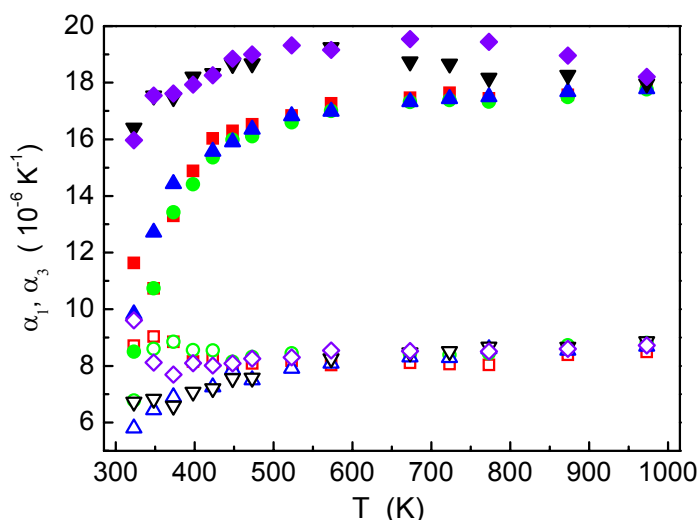


Figura 3.6. Evolución con T de los coeficientes de expansión térmica (K^{-1}) en la dirección del eje a α_1 (símbolos huecos), y b α_3 (símbolos llenos), de la fase tetragonal $I4$ de los dobles volframatos con Na: $\nabla, \blacktriangledown$ $\text{NaY}(\text{WO}_4)_2$, \diamond, \blacklozenge $\text{NaY}_{0.9}\text{Yb}_{0.1}(\text{WO}_4)_2$, \square, \blacksquare $\text{NaLu}(\text{WO}_4)_2$, \circ, \bullet $\text{NaLu}_{0.9}\text{Yb}_{0.1}(\text{WO}_4)_2$, Δ, \blacktriangle $\text{NaLu}_{0.5}\text{Yb}_{0.5}(\text{WO}_4)_2$.

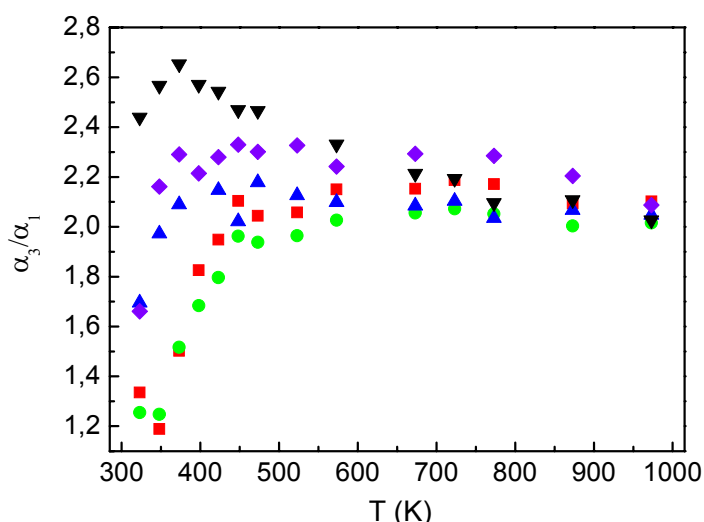


Figura 3.7. Evolución térmica de α_3/α_1 para la fase $I\bar{4}$ de los dobles volframatos con Na: ▼ $\text{NaY}(\text{WO}_4)_2$, ◆ $\text{NaY}_{0.9}\text{Yb}_{0.1}(\text{WO}_4)_2$, ■ $\text{NaLu}(\text{WO}_4)_2$, ● $\text{NaLu}_{0.9}\text{Yb}_{0.1}(\text{WO}_4)_2$, ▲ $\text{NaLu}_{0.5}\text{Yb}_{0.5}(\text{WO}_4)_2$.

Tabla 3.11. Coeficientes de expansión térmica en el rango de temperatura 500-973 K para dobles volframatos con Na de simetría tetragonal $I\bar{4}$

	NaYW	NaY _{0.9} Yb _{0.1} W	NaLuW	NaLu _{0.9} Yb _{0.1} W	NaLu _{0.5} Yb _{0.5} W
α_1 (10^{-6} K^{-1})	8.4 (2)	8.5(2)	8.3(2)	8.5(2)	8.4(2)
α_3 (10^{-6} K^{-1})	18.5(4)	19.1(4)	17.3(4)	17.3(4)	17.4(3)
α_3/α_1	2.2	2.3	2.1	2.0	2.1

Este comportamiento fuertemente anisotrópico está relacionado con la diferente naturaleza y disposición de los poliedros de coordinación $\text{Na/T}(\text{Yb})\text{O}_8$ y WO_4 en las direcciones $[100]$ y $[001]$ de la estructura cristalina $I\bar{4}$. Debido al fuerte carácter covalente de los enlaces W-O en WO_4 , con distancias de $\approx 1.8 \text{ \AA}$ (Tabla 3.12), estos tetraedros se consideran unidades “duras” o rígidas en la estructura de la scheelita,²⁵ y quedan prácticamente inalteradas con el aumento de T. Como consecuencia, la expansión térmica de los $\text{NaT}(\text{WO}_4)_2$ estudiados estará gobernada principalmente por la expansión de los poliedros $\text{Na/T}(\text{Yb})\text{O}_8$, cuyas distancias de enlace $\text{Na/T}(\text{Yb})\text{-O}$ son

²⁵ R. M. Hazen, L. W. Finger and J. W. E. Mariathasan, *J. Phys. Chem. Sol.* **46**, 253 (1985).

considerablemente mayores, $\approx 2.4 \text{ \AA}$. La presencia de tetraedros rígidos WO_4 alternados con Na/T(Yb)O_8 en la dirección de los ejes a o b , tal como se ve en la Figura 3.2, restringe la expansión térmica del cristal y confiere rigidez a la estructura en estas direcciones. El eje c tiene expansión térmica más elevada debido a la presencia de unidades diméricas $[\text{Na/T(Yb)}]_2\text{O}_{12}$ en esta dirección. Además, a temperatura ambiente las distancias Na/T(Yb)-W características según a o b son más cortas, $\approx 3.7 \text{ \AA}$, que en la dirección perpendicular, $3.8\text{-}4.0 \text{ \AA}$, véase la Tabla 3.8. Así pues, la mayor expansión térmica de los enlaces Na/T(Yb)-W que cabe esperar en la dirección c con relación a la correspondiente para esos enlaces según a o b contribuirá asimismo a los mayores coeficientes de expansión térmica a lo largo de la dirección c .

La inspección de los resultados en las Figuras 3.6 y 3.7 y en la Tabla 3.11 indica que la expansión térmica de la celda de $\text{NaY}(\text{WO}_4)_2$ es más anisotrópica que la de $\text{NaLu}(\text{WO}_4)_2$, especialmente por debajo de 600 K . De hecho, mientras las diferencias en los valores de α_1 son pequeñas para estas matrices, e incluso pueden considerarse dentro del error de la medida, α_3 es claramente superior para $\text{NaY}(\text{WO}_4)_2$. Las interacciones interatómicas más débiles en la dirección c , consecuencia de los enlaces Na/Y-O más largos, y el incremento en la distancia Na/Y(Yb)-Na/Y(Yb) , pueden contribuir a su mayor expansión según c . Por otra parte, la incorporación progresiva de Yb en $\text{NaLu}(\text{WO}_4)_2$ no supone importantes cambios en la anisotropía térmica del cristal, tal como cabe suponer teniendo en cuenta los tamaños de radio iónico similar para Lu^{3+} e Yb^{3+} . Por el contrario, incluso el dopado en $\text{NaY}(\text{WO}_4)_2$ con una concentración de Yb^{3+} $[\text{Yb}]_{\text{FUND}} = 10 \text{ mol\%}$ supone valores de α_3 más elevados, y una mayor anisotropía térmica del cristal.

La comparación de estos resultados con los de otros volfratos tetragonales de tipo scheelita, como CaWO_4 ,^{26,27} SrWO_4 ,^{28,29} BaWO_4 ,^{30,31,32} o con otros dobles volfratos $\text{NaT}(\text{WO}_4)_2$, $\text{Nd-NaY}(\text{WO}_4)_2$,³³ $\text{Yb-NaY}(\text{WO}_4)_2$,²⁹ $\text{Tm-NaGd}(\text{WO}_4)_2$,³⁴

²⁶ G. Bayer, *J. Less-Common Met.* **26**, 255 (1971).

²⁷ S. N. Achary, S. J. Patwe, M. D. Mathews, A. K. Tyagi, *J. Phys. Chem. Solids* **67**, 774 (2006).

²⁸ Z. C. Ling, H. R. Xia, D. G. Ran, F. Q. Liu, S. Q. Sun, J. D. Fan, H. J. Zhang, J. Y. Wang, L. L. Yu, *Chem. Phys. Lett.* **426**, 85 (2006).

²⁹ J. Fan, H. Zhang, J. Wang, Z. Ling, H. Xia, X. Chen, Y. Yu, Q. Lu, M. J. Jiang, *Phys. D: Appl. Phys.* **39**, 1034 (2006).

³⁰ W. Ge, H. Zhang, J. Wang, J. Liu, H. Li, X. Cheng, H. Xu, X. Hu, M. Jiang, *J. Cryst. Growth*, **276**, 208 (2005).

³¹ A. K. Chauhan, *J. Cryst. Growth*, **254**, 418 (2003).

³² W. Ge, H. J. Zhang, J. Y. Wang, J. H. Liu, X. G. Xu, X. B. Hu, M. H. Jiang, D. G. Ran, S. Q. Sun, H. R. Xia, R. I. Boughton, *J. Appl. Phys.* **98**, 013542 (2005).

³³ Z. Cheng, S. Zhang, K. Fu, J. Liu, H. Chen, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **40**, 4038 (2001).

$\text{NaGd}(\text{WO}_4)_2\text{:Yb}$,²⁹ $\text{NaTb}(\text{WO}_4)_2$,^{35, 36} $\text{NaYb}(\text{WO}_4)_2$,^{12, 36} o $\text{KLa}(\text{WO}_4)_2$,³⁶ no es sencilla dadas las diferentes técnicas experimentales utilizadas y los rangos de temperatura que se estudiaron en cada caso. La expansión térmica de estos últimos es anisotrópica, como indican los datos de la Tabla 3.12. La mayor parte de los valores de α_3 están en un rango relativamente corto $\alpha_3 = 16\text{-}23 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$, y son similares nuestros datos para los cristales $\text{NaT}_{1-x}\text{Yb}_x\text{W}$ ($\text{T} = \text{Y}^{3+}$ o Lu^{3+}). Mayores diferencias se encuentran para α_1 , desde $3.5 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ para $\text{Nd-NaY}(\text{WO}_4)_2$, hasta $13.65 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ para $\text{NaTb}(\text{WO}_4)_2$. De cualquier forma, si la comparación de nuestros datos se restringe a los de los volfratos dopados en Yb^{3+} $\text{NaY}(\text{WO}_4)_2$ o $\text{NaGd}(\text{WO}_4)_2$, en ambos casos obtenidos por dilatometría en el mismo rango de temperaturas,²⁹ parece razonable atribuir el incremento observado en la anisotropía de la expansión térmica del último de ellos al mayor tamaño del catión Gd^{3+} .

Tabla 3.12. Comparación de los coeficientes de expansión térmica α_1 y α_3 de dobles volfratos tetragonales $\text{NaT}(\text{WO}_4)_2$. Se indican el método de preparación de los cristales, la técnica experimental de medida, y el rango de temperatura considerado.

	Nd-NaYW	Yb-NaYW	Tm-NaGdW	Yb-NaGdW	NaTbW		NaYbW	
Técnica	DIL	DIL	DIL	DIL	XRD		XRD	
T (K)	293-573	303-873	673-1273	303-873	303	583	303	743
α_1 (α_2) (10^{-6} K^{-1})	3.5	13.5 (12.7)	7.89	6.70	6.49	13.65	3.63	12.59
α_3 (10^{-6} K^{-1})	17.7	22.9	16.0	16.27	9.70	16.19	7.02	17.47
α_3/α_1	5.1	1.7 (1.8)	2.0	2.4	1.5	1.2	1.9	1.4
Crecimiento	Cz	Cz	Cz	Cz	N.A.		N.A.	
Referencia	33	29	34	29	35	36	12	36

³⁴ H. Wang, G. Jia, F. Yang, Y. Wei, Z. You, Y. Wang, J. Li, Z. Zhu, X. Lu, C. Tu, *Appl. Phys. B*, **83**, 579 (2006).

³⁵ J. Sadanandam, S.V. Suryanarayana, *Nat. Acad. Sci. Lett.*, **2**, 37 (1979).

³⁶ S.V. Suryanarayana, J.Sadanandam, *Mat. Sci. Lett.* **3**, 408 (1984).

3.3. Caracterización óptica de las matrices $\text{NaT}(\text{WO}_4)_2$, $\text{T} = \text{La}^{3+}, \text{Gd}^{3+}, \text{Y}^{3+}$ y Lu^{3+}

3.3.1. Rango de transparencia

Los bordes de absorción óptica en el ultravioleta (UV) y en el infrarrojo (IR) de las matrices $\text{NaLa}(\text{WO}_4)_2$, $\text{NaGd}(\text{WO}_4)_2$, $\text{NaY}(\text{WO}_4)_2$ y $\text{NaLu}(\text{WO}_4)_2$ se determinaron en cristales orientados mediante el análisis de sus diagramas Laue de DRX, convenientemente pulidos. La orientación de las muestras permitió la selección de las configuraciones σ ($\mathbf{E} \perp \mathbf{c}$) y π ($\mathbf{E} \parallel \mathbf{c}$), donde \mathbf{E} y \mathbf{c} son el campo eléctrico de la luz y el eje óptico del cristal, respectivamente. Las Figuras 3.8 a 3.9 muestran los rangos de transparencia para $\text{NaY}(\text{WO}_4)_2$ y $\text{NaLu}(\text{WO}_4)_2$.

Tal como se observa, a temperatura ambiente la diferencia en el borde de absorción en el UV (obtenido por extrapolación lineal a absorción cero) entre los espectros σ y π es de ~ 1 nm, y a 5 K esta diferencia está por debajo del límite de incertidumbre de las medidas. La Tabla 3.17 indica los bordes de absorción UV de los cristales $\text{NaT}(\text{WO}_4)_2$ estudiados. $\text{NaLu}(\text{WO}_4)_2$ presenta el borde de absorción más amplio entre todos los dobles volfratos estudiados hasta el momento. $\lambda^\sigma/\lambda^\pi = 288.5/289.3$ nm, que se reduce en el orden $\text{NaLu}(\text{WO}_4)_2 > \text{NaGd}(\text{WO}_4)_2 > \text{NaY}(\text{WO}_4)_2 > \text{NaLa}(\text{WO}_4)_2$. La dependencia con la temperatura es muy ligera, con desplazamientos de sólo 3-4 nm, tal como puede apreciarse en las Figuras 3.8 y 3.9. El rango de transparencia se extiende en el IR hasta el inicio de la absorción multifonónica, en 3.5-5 μm , relacionado con las vibraciones del grupo $(\text{WO}_4)^{2-}$.³⁷

Tabla 3.13. Bordes de absorción a 300 K en el UV de los cristales $\text{NaT}(\text{WO}_4)_2$

T	$\text{NaLa}(\text{WO}_4)_2$	$\text{NaGd}(\text{WO}_4)_2$	$\text{NaY}(\text{WO}_4)_2$	$\text{NaLu}(\text{WO}_4)_2$
λ^σ (nm)	315.2	298.9	300.0	288.5
λ^π (nm)	312.1	297.2	301.2	289.3

³⁷ L. Macalik, J. Hanuza, and A. A. Kaminskii, *J. Mol. Struct.* **555**, 289 (2000).

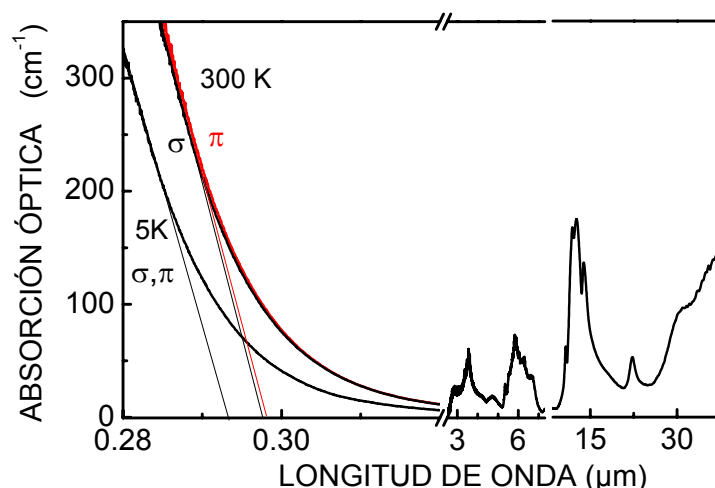


Figura 3.8. Absorción óptica a temperatura ambiente y a 5 K del cristal $\text{NaY}(\text{WO}_4)_2$. Espectros polarizados en el límite UV: σ , curva en negro, π , curva en rojo. Las líneas rectas corresponden a la extrapolación para determinar el borde de absorción. Los espectros en el IR están despolarizados y la escala de absorción es arbitraria por encima de 10 000 nm.

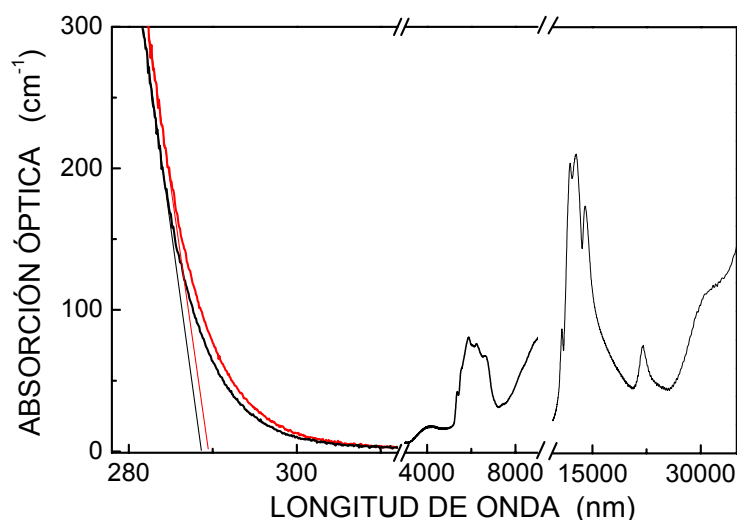


Figura 3.9. Absorción óptica a 300 K del cristal $\text{NaLu}(\text{WO}_4)_2$. Espectros polarizados en el límite UV: σ , curva en negro, π , curva en rojo. Las líneas rectas corresponden a la extrapolación para determinar el borde de absorción. Los espectros en el IR están despolarizados y la escala de absorción es arbitraria por encima de 10 000 nm.

3.3.2 Estudio de la indicatriz en los cristales $\text{NaT}(\text{WO}_4)_2$, $T = \text{La}^{3+}, \text{Gd}^{3+}, \text{Y}^{3+}, \text{Lu}^{3+}$

La información cristalográfica indica que los cristales $\text{NaT}(\text{WO}_4)_2$ son tetragonales, y por tanto uniaxiales. Se han medido los índices de refracción ordinario, $n_o \perp c$, y extraordinario, $n_e \parallel c$, a temperatura ambiente, de las cuatro matrices consideradas. Para ello se ha seguido el método del ángulo de desviación mínima, que requiere la

preparación de prismas de los cristales, de manera que el eje c o a del cristal sea paralelo a la perpendicular de las caras horizontales del prisma, según la técnica que se ha descrito en la sección 2.7.

Las Figuras 3.10 (a)-(d) muestran los resultados para cada una de las matrices y el ajuste de la dispersión según la ley de Sellmeier corregida por un término infrarrojo,

$$n^2 = A + \frac{B}{1 - (C/\lambda)^2} - D\lambda^2 \quad (\text{Ec. 3.3})$$

donde C corresponde al borde de absorción UV de la matriz, que se ha obtenido directamente de los espectros de absorción óptica. Los otros tres parámetros se han obtenido de un ajuste por mínimos cuadrados de los datos experimentales. El mayor error de la medida proviene de la determinación del ángulo del prisma debido a la falta de paralelismo entre las caras, estimándose que la incertidumbre de estas medidas es del orden de $\pm 2 \times 10^{-3}$. La Tabla 3.18 resume los coeficientes obtenidos los ajustes con la Ec. 3.3.

Tabla 3.14. Coeficientes del ajuste Sellmeier del índice de refracción de las matrices $\text{NaT}(\text{WO}_4)_2$, $T = \text{La}^{3+}$, Gd^{3+} , Y^{3+} y Lu^{3+} , que se comparan con los previamente determinados para $\text{NaBi}(\text{WO}_4)_2$ ³⁸

		A	B	C (nm)	D (10^{-8} nm^2)
$\text{NaLa}(\text{WO}_4)_2$	$n_o (\perp c)$	2.140	1.479	177.3	0.66
	$n_e (\parallel c)$	1.716	1.886	165.6	0.50
$\text{NaGd}(\text{WO}_4)_2$	n_o	2.026	1.704	175	-
	n_e	2.260	1.479	187	-
$\text{NaY}(\text{WO}_4)_2$	n_o	2.085	1.647	165	2
	n_e	1.970	1.769	165	0.56
$\text{NaLu}(\text{WO}_4)_2$	n_o	1.76	2.07	155	1.9(5)
	n_e	1.69	2.11	156	0.5(3)
$\text{NaBi}(\text{WO}_4)_2$	n_o	2.591	1.930	246.4	1.4
	n_e	2.719	1.585	237.7	1.3

³⁸ A. Méndez-Blas, *Estudio de dobles volfratos y dobles molibdatos sin transformación polimórfica*. Tesis Doctoral, Universidad Autónoma de Madrid (2003).

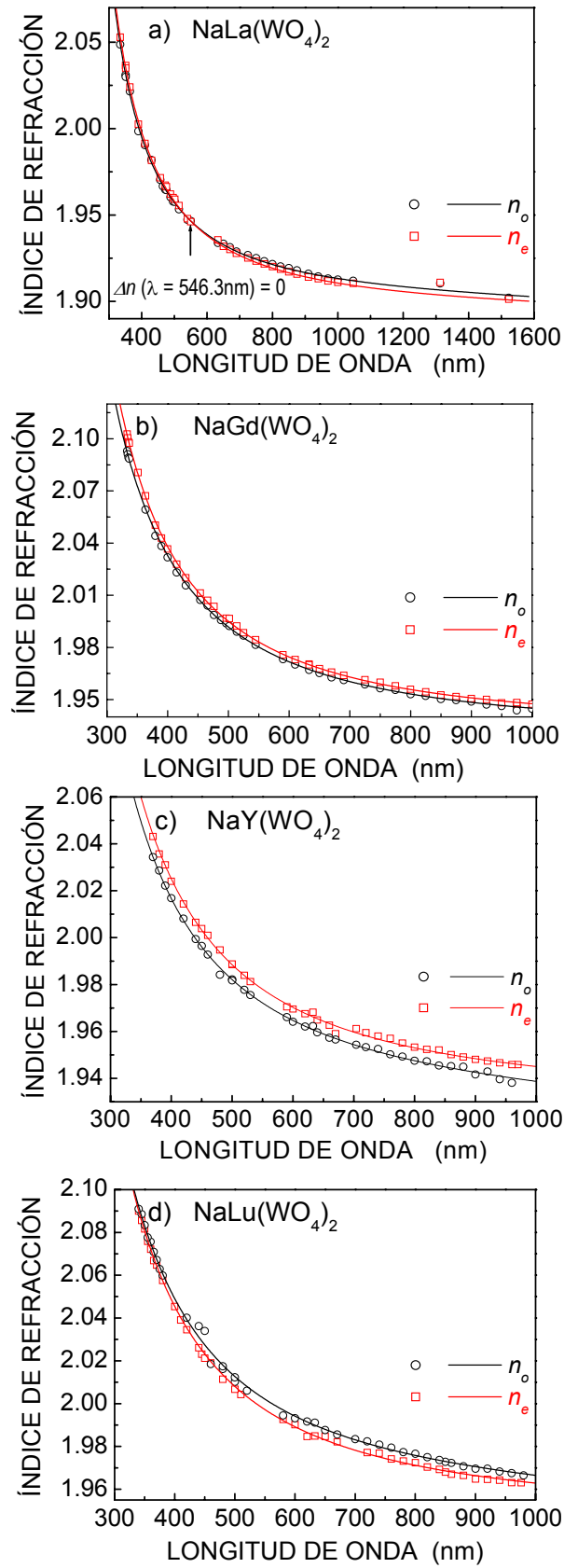


Figura 3.10. Índices de refracción ordinario n_o y extraordinario n_e de los cristales $\text{NaT}(\text{WO}_4)_2$, T = a) La^{3+} , b) Gd^{3+} , c) Y^{3+} y d) Lu^{3+}

$\text{NaY}(\text{WO}_4)_2$ y $\text{NaGd}(\text{WO}_4)_2$ son matrices uniaxiales positivas, mientras que $\text{NaLu}(\text{WO}_4)_2$ es uniaxial negativa. $\text{NaLa}(\text{WO}_4)_2$ muestra un punto isotrópico, cambiando de uniaxial ligeramente positiva a negativa, cerca de 546 nm. La birrefringencia de los cristales $\text{NaT}(\text{WO}_4)_2$ estudiados es bastante pequeña del orden de $\Delta n < 0.005$, a diferencia de la de $\text{NaBi}(\text{WO}_4)_2$, bastante más elevada, cuyos coeficientes Sellmeier se incluyen también en la Tabla 3.14.

Espectroscopia óptica a 6 K de Yb^{3+} en los cristales dobles volframatos $\text{NaT}(\text{WO}_4)_2$, $\text{T} = \text{Bi}^{3+}$, Y^{3+} , Gd^{3+} y Lu^{3+}

4.1. Introducción

El desarrollo durante las dos últimas décadas de los láseres de estado sólido (LES) se ha visto impulsado en gran medida por el uso de láseres de diodo semiconductores (LDS) como fuentes de bombeo, que remplazan el bombeo por lámparas de descarga, con las ventajas asociadas a los LDS en lo que se refiere a eficiencia, reproducibilidad, robustez y economía. Desde este punto de vista los LES basados en cationes lantánidos trivalentes que admitan el bombeo directo por LDS, esto es, que presenten fuerte absorción en regiones donde existen LDS comerciales de potencia con larga vida de uso a precios asequibles, son particularmente interesantes.¹ En este contexto se han desarrollado los láseres de Yb^{3+} (con emisión en $1.05 \mu\text{m}$), que son bombeados con gran

¹ A. Tünnermann, H. Zellmer, W. Schöne, A. Giesen and K. Contag, *New Concepts for Diode Pumped Solid-State Lasers*, en *High-Power Diode Lasers, Topics Appl. Phys.* **78**, 369 (2000), Ed. R. Diehl, Springer-Verlag Berlin (2000).

eficiencia en 980 nm con el LDS de InGaAs, y los láseres de Tm^{3+} (con emisión en 1.95 μm), bombeados en 805 nm por el LDS de AlGaAs.

Con relación a los LES capaces de generar pulsos ultracortos en el rango de los femtosegundos fs (10^{-15} s), los mejores resultados los proporciona el láser de Ti-zafiro, gracias a su extraordinariamente ancha banda de ganancia, 650-1050 nm, que proporciona sintonización en un rango muy amplio de longitudes de onda (aunque generalmente se requieren diferentes conjuntos de espejos para cubrir este rango). Este láser tiene, sin embargo, algunos inconvenientes, entre los que hay que citar que su rango de longitud de onda de emisión no se ajusta a la ventana de longitudes de onda de las telecomunicaciones ópticas, la exigencia de caros láseres de bombeo de alta potencia en la región visible, y su relativamente baja eficiencia de operación. Además, en general, los sistemas láser Ti-zafiro requieren enfriamiento activo, aunque los desarrollos comerciales más recientes han reducido en alguna medida tales exigencias. Dado que aún no ha sido posible desarrollar LDS para el bombeo directo del Ti-zafiro, como tampoco para otros LES basados en metales de transición como $\text{Cr}^{2+,4+}$, Co^{2+} y Ni^{2+} , su escalado en potencia no es factible con los LDS actualmente existentes. Estos hechos constituyen barreras significativas en la aplicación generalizada de los láseres de Ti-zafiro como láseres de fs.

La alternativa para utilizar el bombeo con LDS la constituyen nuevamente los lantánidos Yb^{3+} y Tm^{3+} , si bien estos iones tienen electrones 4f parcialmente apantallados de la interacción de la red por los orbitales *d* más externos, por lo que la anchura natural de sus transiciones electrónicas es típicamente un orden de magnitud menor que la de los metales de transición. La utilización de matrices cristalinas con desorden estructural permite el ensanchamiento inhomogéneo de las bandas ópticas, que contribuye a mantener un espectro pseudo-continuo de transiciones ópticas entre los niveles Stark correspondientes. La anchura de las bandas espectrales se incrementará, asimismo, en matrices cristalinas en las que el catión lantánido pueda incorporarse en más de un sitio cristalográfico. Los cristales tetragonales $\text{NaT}(\text{WO}_4)_2$ descritos en el Capítulo 3, dopados con lantánidos trivalentes, especialmente Yb^{3+} y Tm^{3+} son, por los motivos comentados, enormemente atractivos desde el punto de vista de su potencial como láseres de fs.

Adicionalmente, las razones del interés particular en los cristales dopados en Yb^{3+} frente a los más tradicionales con Nd^{3+} pueden resumirse en los siguientes puntos:

- La optimización de la eficiencia de bombeo que supone la disponibilidad de LDS de InGaAs, económicos, robustos y de alta potencia, con emisión en ~ 980 nm, donde Yb^{3+} tiene una absorción óptica muy elevada, frente a la que para los láseres de Nd^{3+} se obtiene mediante bombeo con láseres diodos de AlGaAs, que emiten en ~ 800 nm, en ambos casos en aplicaciones en el rango de 1 μm .
- La sencillez de la configuración electrónica $4f^{13}$ del Yb^{3+} con sólo dos multipletes $^{2S+1}L_J$, el fundamental $^2F_{7/2}$ y el excitado $^2F_{5/2}$, separados unos 10200 cm^{-1} , véase el esquema de la Figura 4.1, que excluye pérdidas ópticas por *up-conversion* y otros mecanismos de excitación no lineal. Para un medio cristalino dado, el *quenching* de la fluorescencia es menor para Yb^{3+} que para Nd^{3+} , y ello permite mayor nivel de dopado en Yb^{3+} sin degradación de las propiedades radiativas.
- El reducido defecto cuántico característico de los procesos de absorción y emisión óptica de Yb^{3+} , que supone mejor control de la carga térmica disipada en el cristal en el que está incorporado.
- El relativamente largo tiempo de vida media del nivel excitado $^2F_{5/2}$, del orden de 1-2 ms, que es de tres a diez veces superior al del $^4F_{3/2}$ del Nd^{3+} , lo que implica mejora en la eficiencia en el almacenamiento de energía, beneficioso para *Q-switching*.
- La anchura de la banda de ganancia de emisión láser es mayor para Yb^{3+} que para Nd^{3+} . Además, debido al mayor número de electrones f de la configuración del Yb^{3+} éstos están menos apantallados y se produce un fuerte acoplamiento con los fonones de la red,^{2,3} lo que origina anchuras en las bandas espectrales intrínsecamente mayores que en el caso de los cristales dopados con Nd^{3+} . Todo ello favorece la sintonizabilidad del láser de Yb^{3+} en un rango mayor de longitudes de onda, y la posibilidad de operación con pulsos ultracortos en láseres *mode-locked*.

² A. Ellens, H. Andres, A. Meijerink, G. Blasse, *Phys. Rev. B*, **55**, 173 (1997).

³ A. Ellens, H. Andres, M. L. H. der Heerdt, R.T. Wegh, A. Meijerink, G. Blasse. *Phys. Rev. B*, **55**, 180 (1997).

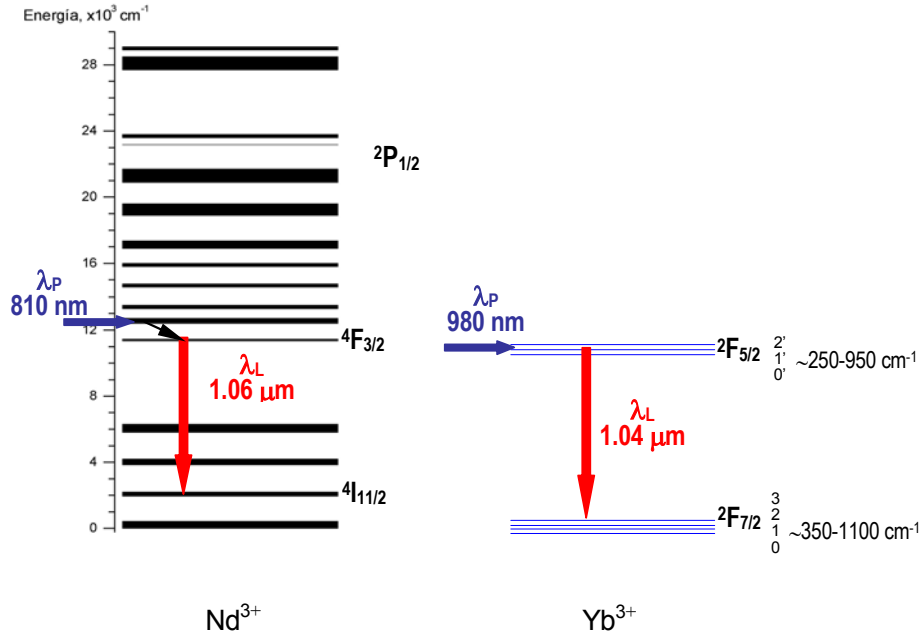


Figura 4.1. Esquema de niveles de energía y emisión láser en $\sim 1 \mu\text{m}$ para las configuraciones $4f^3$ de Nd^{3+} y $4f^{13}$ de Yb^{3+}

De los últimos puntos comentados se deriva la fuerte influencia que tiene la matriz cristalina en la relación entre las propiedades láser y las características espectroscópicas en los cristales dopados con Yb^{3+} , de tal forma que la evaluación del potencial láser de los cristales $\text{NaT}(\text{WO}_4)_2$ dopados con Yb^{3+} requiere inicialmente una adecuada información sobre la distribución de los niveles Stark del Yb^{3+} en cada una de las matrices.

En efecto, por su configuración electrónica el Yb^{3+} opera como un sistema láser de casi-tres niveles, y el nivel terminal, que está en el estado fundamental $2F_{7/2}$, puede presentar una población relativamente importante a temperatura ambiente, lo que implica que el umbral de potencia en el bombeo ha de ser elevado. La condición de umbral láser requiere que la sección eficaz de ganancia sea $\sigma_{GAN} \geq 0$. En un sistema láser de casi-tres niveles la condición de ganancia puede expresarse como

$$\sigma_{GAN} = \sigma_{ABS} \left[\beta \left(1 + \frac{Z_l}{Z_u} e^{(E_{zl} - h\nu)/k_B T} \right) - 1 \right] \quad (\text{Ec. 4.1})$$

donde σ_{ABS} es la sección eficaz de absorción, β es la relación de inversión entre las poblaciones electrónicas de los multipletes superior e inferior, E_{zl} es la energía de la

transición $0 \rightarrow 0'$ y Z_l y Z_u son las funciones de partición de los multipletes inferior y superior, respectivamente. Para el cálculo correcto de las funciones de partición Z de los dos multipletes de Yb^{3+} , $Z = \sum_k g_k \exp(-E_k/k_B T)$, con g_k la degeneración del nivel, E_k la diferencia de energía con respecto al nivel Stark más bajo, k_B es la constante de Boltzmann y T la temperatura, se requieren las medidas espectroscópicas polarizadas a 6 K de absorción óptica, AO, que recogen las transiciones $^2F_{7/2}(0) \rightarrow ^2F_{5/2}(n')$ ($n' = 0', 1', 2'$), y de fotoluminiscencia, FL, para las transiciones $^2F_{5/2}(0') \rightarrow ^2F_{7/2}(n)$ ($n = 0, 1, 2, 3$), que proporcionen de forma fiable la posición de sus niveles de energía.

Las propiedades espectroscópicas de Yb^{3+} en cada $\text{NaT}(\text{WO}_4)_2$ dependen estrechamente de la simetría, las distancias y ángulos de enlace que caracterizan los poliedros de coordinación alrededor de cada uno de los sitios cristalográficos que ocupan en el cristal. Además, según la descripción estructural que se ha presentado en el Capítulo 3, la combinación de las diversas distribuciones de los cationes Na^+ y T^{3+} alrededor de cada una de las dos posiciones cristalográficas $2b$ y $2d$ de T^{3+} , donde se produce la sustitución por Yb^{3+} , ambas con simetría S_4 y con ejes de simetría principales paralelos, es una de las principales contribuciones al ensanchamiento inhomogéneo de las bandas espectrales. Este ensanchamiento, independiente de la concentración en Yb^{3+} , es una característica muy destacada de los cristales $\text{NaT}(\text{WO}_4)_2$. Desde este punto de vista, la anchura a 6 K de sus bandas de AO y FL, con un rango de energía entre 20 y 40 cm^{-1} , representa una situación intermedia entre el ensanchamiento inhomogéneo observado para los lantánidos en monocristales láser de alta calidad, de sólo unos pocos cm^{-1} , como es el caso de los bien conocidos dobles volframatos monoclinicos con potasio $\text{KT}(\text{WO}_4)_2$, $T = \text{Y}, \text{Gd}, \text{Lu}$, con orden estructural,^{4,5} y los centenares de cm^{-1} en los vidrios.⁶ Dado el mejor comportamiento térmico de los cristales frente a los vidrios, los cristales desordenados $\text{NaT}(\text{WO}_4)_2$ pueden desempeñar un papel importante en el campo de los láseres de estado sólido, ya que la optimización del ensanchamiento inhomogéneo de sus bandas espectroscópicas favorece el incremento del rango de longitudes de onda de sintonización del láser de Yb^{3+} , y soporta la operación láser con pulsos ultracortos en régimen de anclaje de modos.

⁴ C. Zaldo, M. Rico, C. Cascales, M. C. Pujol, J. Massons, M. Aguiló, F. Díaz, P. Porcher, *J. Phys.: Condens. Mat.* **12**, 8531 (2000).

⁵ O. Silvestre, M. C. Pujol, M. Rico, F. Güell, M. Aguiló and F. Díaz, *Appl. Phys. B* **87**, 707 (2007).

⁶ C. Cascales, R. Balda, J. Fernández and J. M. Fernández-Navarro, *J. Non-Crys. Sol.* **352**, 2448 (2006).

Anteriormente, con cristales desordenados isoestructurales de dobles volframatos y doble molibdatos $\text{AT}(\text{XO}_4)_2$ $A = \text{Li}^+$ y Na^+ y $T = \text{Bi}^{3+}$, dopados con Pr^{3+} , Nd^{3+} , Eu^{3+} , Ho^{3+} y Er^{3+} , la semejanza entre los sitios cristalográficos ocupados por el lantánido ópticamente activo no permitió resolver las respuestas ópticas individuales de cada sitio, y por ello en la descripción de sus propiedades espectroscópicas se consideró un modelo con un “centro emisor promedio”,⁷ que consideró la influencia colectiva de todos centros ópticamente activos, y que por tanto ignora las posibles diferencias en las distribuciones de niveles de energía del catión ópticamente activo. El estudio que se presenta en este Capítulo pretende solventar las limitaciones anteriores en la determinación de las secuencias individualizadas de niveles de energía correspondientes a Yb^{3+} en las posiciones $2b$ y $2d$ de los cristales $\text{NaT}(\text{WO}_4)_2$, $T = \text{Gd}^{3+}$, Y^{3+} , Lu^{3+} y Bi^{3+} . El desarrollo será el siguiente:

- i) Para las medidas de FL se utilizarán cristales con baja concentración en Yb^{3+} , con ≤ 0.5 mol% de Yb^{3+} en el fundido, véase la Tabla 2.1. Los cristales dopados con concentraciones de Yb^{3+} adecuadas para la generación de emisión láser podrían verse fuertemente afectadas por la reabsorción de la luz, que se evitará en cristales con concentraciones muy reducidas en Yb^{3+} .
- ii) Se medirán y analizarán los espectros de FL selectiva, y de excitación a 6 K, como complemento a los de AO.
- iii) Se utilizarán modelos predictivos de las interacciones del campo del cristal. Estas simulaciones tendrán en cuenta las características cristalográficas de los dos sitios de Yb^{3+} en los cristales $\text{NaT}(\text{WO}_4)_2$. Desde aquí, como la anterior caracterización cristalográfica ha revelado que sus estructuras, aunque esencialmente son semejantes, poseen, sin embargo, características específicas, el examen del comportamiento espectroscópico a 6 K del Yb^{3+} proporcionará información adicional que permitirá correlacionar las propiedades espectroscópicas a 6 K con el desorden alrededor de los dos sitios de Yb^{3+} en cada matriz.

⁷ A. Méndez-Blas, *Espectroscopia óptica de lantánidos en dobles volframatos y molibdatos sin transformación polimórfica*, Tesis doctoral, Universidad Autónoma de Madrid (2003).

Los resultados que se presentarán son los relativos a la posición, anchura y representaciones irreducibles RI ⁸ de los niveles Stark de Yb³⁺ en cada uno de los cristales NaT(WO₄)₂. Para establecer estos datos se van a contrastar las medidas experimentales a 6 K de los espectros de AO, excitación selectiva y fotoluminiscencia selectiva, con los resultados derivados de simulaciones semi-empíricas de las interacciones del campo del cristal para Yb³⁺ en cada matriz cristalina. Dado el escaso número de niveles Stark del Yb³⁺, la parametrización fenomenológica de las interacciones a las que está sometido en el cristal no es posible como tal, es decir, no cabe realizar un ajuste de niveles de energía como el que se hace con datos derivados de los espectros ópticos de Eu³⁺, ^{9,10} de Nd³⁺, ^{11,12,13} o de Pr³⁺, ^{4,14} para mencionar las mejores sondas del campo del cristal, o con los de otros lantánidos R³⁺. ^{15,16,17}

En este estudio hemos empleado el método semi-empírico *Simple Overlap Model* SOM^{18,19,20} que utiliza las posiciones cristalográficas del Yb³⁺ y de los oxígenos que constituyen su poliedro de coordinación YbO₈ en el cálculo de los parámetros que dan cuenta de las interacciones del campo del cristal en el sitio ocupado por Yb³⁺.

4.2. Cálculo fenomenológico de los niveles de energía de Yb³⁺ en los cristales NaT(WO₄)₂

Los niveles de energía de Yb³⁺ se calculan diagonalizando la matriz de energía con elementos del tipo $\langle \Psi_{l^n \tau_{SLJM}} | H | \Psi_{l^n \tau' S' L' J' M'} \rangle$, donde H es el hamiltoniano total, que incluye los hamiltonianos del ion libre y del campo del cristal, y $\Psi_{l^n \tau_{SLJM}}$ y $\Psi_{l^n \tau' S' L' J' M'}$ son las funciones de onda de la configuración 4f¹³.

⁸ H. A. Bethe. *Ann Phys.* **3**, 133 (1929).

⁹ C. Cascales, R. Balda, V. Jubera, J. P. Chaminade, J. Fernández, *Opt. Express* **16**, 2653 (2008).

¹⁰ C. Cascales, R. Balda and J. Fernández, *Opt. Express*, **13**, 2141 (2005).

¹¹ C. Cascales, C. Zaldo, U. Caldiño, J. García Solé and Z. D. Luo, *J. Phys: Conden. Matter* **13** 8071 (2001).

¹² A. Méndez Blas, V. Volkov, C. Cascales and C. Zaldo, *J. Alloys Comp.* **323-324**, 315 (2001).

¹³ C. Colón, A. Alonso Medina, F. Fernández, R. Sáez Puche, V. Volkov, C. Cascales and C. Zaldo, *Chem. Mater.* **17**, 6635 (2005).

¹⁴ A. Méndez-Blas, M. Rico, V. Volkov, C. Cascales, C. Zaldo, C. Coya, A. Kling and L.C. Alves *J. Phys.: Conden. Matter* **16**, 2139 (2004).

¹⁵ A. Méndez-Blas, M. Rico, V. Volkov, C. Zaldo and C. Cascales, *Phys. Rev. B*, **75**, 174208 (2007)

¹⁶ M. Rico, A. Méndez-Blas, V. Volkov, M. A. Monge, C. Cascales, A. Kling, M. T. Fernández-Díaz and C. Zaldo, *J. Opt. Soc. Am. B* **23**, 10, 2066 (2006).

¹⁷ C. Cascales and C. Zaldo, *Chem. Mater.* **18**, 3742 (2006).

¹⁸ O. Malta. *Chem. Phys. Lett.* **87**, 27 (1982).

¹⁹ O. Malta *Chem. Phys. Lett.* **88**, 353 (1982).

²⁰ P. Porcher, M. Couto dos Santos, O. Malta, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **1**, 397 (1999).

El hamiltoniano del ion libre para Yb^{3+} puede expresarse como

$$H_{FI} = H_o + \sum E^0 e_0 + \zeta_{4f} A_{so} \quad (\text{Ec. 4.2})$$

donde H_o es el término con simetría esférica del hamiltoniano, y los dos únicos parámetros que habrá que tener en cuenta son E^0 y ζ_{4f} , un parámetro de Racah (el origen de la configuración) y la constante de acoplamiento spin-órbita, respectivamente. Estos parámetros no varían mucho para Yb^{3+} en diferentes sistemas, y sus valores iniciales en las simulaciones pueden tomarse de la literatura.¹⁷

En las simulaciones de los niveles de energía de Yb^{3+} el campo del cristal es considerado de un único electrón^{21,22} ya que no hay una evidencia clara en simulaciones previas¹¹ de que la inclusión de un campo del cristal multielectrónico conduzca a una mejora en la reproducción de los datos experimentales. Siguiendo el formalismo de Wybourne,²¹ el hamiltoniano del campo del cristal se expresa como una suma de productos entre los armónicos esféricos C_q^k y los parámetros del campo del cristal, B_q^k reales y S_q^k imaginarios:

$$H_{CC} = \sum_{k=2}^{4,6} \sum_{q=0}^k [B_q^k (C_q^k + (-1)^q C_{-q}^k) + iS_q^k (C_q^k - (-1)^q C_{-q}^k)] \quad (\text{Ec. 4.3})$$

El número de parámetros que incluye el desarrollo del potencial del campo del cristal depende de la simetría del sitio puntual ocupado por Yb^{3+} . Según los resultados de la caracterización cristalográfica, esta simetría es S_4 , y la expresión del hamiltoniano correspondiente a esta simetría es:

$$H_{S_4} = B_0^2 C_0^2 + B_0^4 C_0^4 + B_4^4 (C_{-4}^4 + C_4^4) + iS_4^4 (C_{-4}^4 - C_4^4) + B_0^6 C_0^6 + B_4^6 (C_{-4}^6 + C_4^6) + iS_4^6 (C_{-4}^6 - C_4^6) \quad (\text{Ec. 4.4})$$

²¹ B. G. Wybourne, *Spectroscopic Properties of Rare Earths* Wiley, New York (1965).

²² S. Hüfner, *Optical Spectra of Transparent Rare Earth Compounds*, Academic, New York (1978).

Como puede verse, siete parámetros -entre reales y complejos- definen este potencial, que se reducen a seis cuando se escoge un eje de referencia del sistema, que cancela el parámetro complejo S_4^4 .

Estos cálculos se han hecho con el programa de cálculo IMAGE.²³ El algoritmo que utiliza dividir la matriz de energía de las configuraciones $4f^N$ en submatrices, una por cada número cuántico cristalino μ , y cada una de ellas se diagonaliza separadamente. Para las configuraciones con N impar, como es el caso del Yb^{3+} , el número μ caracteriza los niveles Stark, ya que existe una correspondencia unívoca entre los μ y las RI. Esto quiere decir que los niveles de energía de una misma submatriz corresponden a la misma RI. Este hecho va a ayudar de forma decisiva en la asignación de la RI de cada nivel de energía observado experimentalmente, tal como se indica a continuación.

4.3. Metodología de la determinación de la secuencia de niveles de energía de Yb^{3+} y asignación de las representaciones irreducibles

En un medio cristalino de simetría S_4 , y en ausencia de campo magnético externo, los dos estados $^{2S+1}L_J$ de Yb^{3+} se desdoblan en el número máximo $(2J+1)/2$ de niveles Stark, que son dobletes Kramers. Estos niveles están caracterizados por los números cuánticos cristalinos $\mu = \pm 1/2, \pm 3/2$, correspondientes a las representaciones irreducibles $\Gamma_{5,6}$ y $\Gamma_{7,8}$, respectivamente, véase la Tabla 1.2. En la asignación de la RI correspondiente a cada nivel de energía el primer paso es la determinación de la RI del nivel fundamental en $^2F_{7/2}$. Para ello se aplicarán las reglas de selección para las transiciones forzadas dipolares eléctricas DE o dipolares magnéticas DM a las transiciones electrónicas que se observan en los espectros de absorción óptica y fotoluminiscencia a 6 K, Tabla 1.3. Los resultados de la simulación semi-empírica de niveles de energía, que también incluyen la naturaleza de la RI asociada a cada nivel, servirán para despejar las incertidumbres que se planteen a este respecto.

²³ P. Porcher, *Fortran routines REEL and IMAGE for simulation of d^N and f^N configurations involving real and complex crystal field parameters* (no publicado), Paris (1989).

4.4. Espectros de absorción óptica y fotoluminiscencia a 6 K de Yb^{3+} en cristales $\text{NaT}(\text{WO}_4)_2$

Para las medidas experimentales de los espectros de AO, de FL y excitación selectivas se han utilizado dos conjuntos diferentes de cristales dopados $\text{NaT}_{1-x}\text{Yb}_x(\text{WO}_4)_2$. Las medidas de AO se han realizado con cristales que se crecieron con un 10% molar de Yb^{3+} en el fundido, esto es, $x_F = 0.1$, que después se emplearon para los experimentos láser, mientras que para los experimentos de FL y excitación se usaron cristales crecidos con cantidades de $\text{Yb}^{3+} \leq 1 \text{ mol\%}$ en el fundido, $x_F \leq 0.01$.

Teniendo en cuenta que los cristales de los dobles volfratos tetragonales $\text{NaT}_{1-x}\text{Yb}_x(\text{WO}_4)_2$ son uniaxiales, se han registrado en cada caso los espectros polarizados α ($E \perp c$, $H \perp c$), σ ($E \perp c$, $H \parallel c$) y π ($E \parallel c$, $H \perp c$). Comparando los tres espectros se deduce la naturaleza de cada transición intraconfiguracional $f-f$. Según la Tabla 1.3, son transiciones DE aquellas que aparecen idénticas en los espectros α y σ , mientras que para las transiciones DM los espectros σ y π son equivalentes.

El procedimiento que se ha seguido para realizar las medidas experimentales de AO, de FL y excitación selectivas a 6 K, ha sido el mismo en las cinco matrices $\text{NaT}(\text{WO}_4)_2$, $T = \text{Bi}^{3+}, \text{Gd}^{3+}, \text{Y}^{3+}, \text{Lu}^{3+}$ y La^{3+} . Sin embargo, mientras que los espectros correspondientes a Yb^{3+} en los cuatro primeros cristales presentan similitudes, en los de Yb^{3+} en $\text{NaLa}(\text{WO}_4)_2$ se observan transiciones más complejas. En este capítulo se expondrán los resultados del análisis de Yb^{3+} en las cuatro primeras matrices $\text{NaT}(\text{WO}_4)_2$, con $T = \text{Bi}^{3+}, \text{Gd}^{3+}, \text{Y}^{3+}$ y Lu^{3+} . El análisis e interpretación de los espectros de Yb^{3+} en $\text{NaLa}(\text{WO}_4)_2$ se han realizado en paralelo a los de los correspondientes espectros a 6 K de Nd^{3+} en la misma matriz, y los resultados se presentan en el siguiente Capítulo. La existencia en la configuración de $4f^3$ de Nd^{3+} de un estado no desdoblado por efecto del campo del cristal, el $^2P_{1/2}$ (en $\sim 23000 \text{ cm}^{-1}$), véase el esquema de la Figura 4.1, significa que la transición de absorción óptica al mismo, desde el nivel fundamental $^4I_{9/2}(0)$ a 6 K, puede considerarse una “sonda estructural puntual” de los sitios que Nd^{3+} ocupa en el cristal. Como además esta configuración electrónica está, en principio, menos afectada por el acoplamiento con los fonones de la red que la de Yb^{3+} , los espectros de Nd^{3+} en $\text{NaLa}(\text{WO}_4)_2$ pueden presentar algunas ventajas, por su inferior ensanchamiento inhomogéneo, para entender la influencia de

las especiales características cristalográficas de $\text{NaLa}(\text{WO}_4)_2$ frente a las demás matrices $\text{NaT}(\text{WO}_4)_2$.

En las medidas de absorción óptica de Yb^{3+} en los cristales $\text{NaT}(\text{WO}_4)_2$ el espectro α no se distingue visualmente del σ , tal como se pone de manifiesto en la Figura 4.2 correspondiente a $\text{Yb-NaBi}(\text{WO}_4)_2$, y por tanto, por claridad, este espectro no se ha incluido en las Figuras de los restantes cristales.

En los espectros de OA a 6 K las bandas que se observan corresponden a las transiciones electrónicas $^2F_{7/2}(0) \rightarrow ^2F_{5/2}(n')$, $n' = 0', 1', 2'$, a las que de forma abreviada nos referiremos como transiciones 0-0', 0-1' y 0-2', y así aparecen indicadas asimismo en las Figuras correspondientes, 4.2(a), 4.4(a), 4.6(a) y 4.8(a) para $\text{Yb-NaBi}(\text{WO}_4)_2$, $\text{Yb-NaGd}(\text{WO}_4)_2$, $\text{Yb-NaY}(\text{WO}_4)_2$, $\text{Yb-NaLu}(\text{WO}_4)_2$, respectivamente.

La primera de estas bandas, que aparece en ambos espectros σ y π , en $\sim 10270 \text{ cm}^{-1}$, es *aparentemente única*, esto es, no muestra una evidencia clara de contribuciones diferenciadas para los sitios de Yb^{3+} y aunque es la más estrecha tiene una anchura a media altura (FWMH) de entre 12 cm^{-1} a 15 cm^{-1} , bastante mayor que la que presenta Yb^{3+} en los dobles volframatos monoclinicos $\text{KT}(\text{WO}_4)_2$,^{24,25} $\sim 9 \text{ cm}^{-1}$. En general, esta anchura es algo mayor para la polarización σ que para la π , FWHM (cm^{-1}) = 13/13, 15/14, 13/9 y 15/12 (polarización σ/π), para $T = \text{Bi}^{3+}$, Gd^{3+} , Y^{3+} y Lu^{3+} , respectivamente.

A continuación se observan dos bandas muy próximas pero resueltas, en los dos espectros σ y π , en la región de $\sim 10380 \text{ cm}^{-1}$ a 10425 cm^{-1} . Estas bandas corresponden a la transición 0-1', y en la Sección siguiente se discutirá el origen de este doble máximo.

A diferencia de las dos transiciones anteriores, la tercera desde el nivel fundamental de Yb^{3+} , 0-2', no resulta fácil de identificar en los espectros de OA. En ellos aparece una región compleja con hasta cuatro máximos, entre $\sim 10550 \text{ cm}^{-1}$ a 10725 cm^{-1} , que sólo se observa en polarización σ , y que debe corresponder al acoplamiento de la transición 0-2' con los fonones del sistema.

Para determinar si la estructura que presentan las bandas anteriores se debe a los dos sitios cristalográficos que la simetría $I\bar{4}$ indica para Yb^{3+} en los cristales $\text{NaT}(\text{WO}_4)_2$ y al desorden estructural asociado a la diversidad de sus entornos

²⁴ N. V. Kuleshov, A. A. Lagatsky, A. V. Podlipensky, V. P. Mikhailov and G. Huber, *Opt. Lett.* **22**, 1317 (1977).

²⁵ X. Mateos, R. Sole, J. Gavalda, M. Aguilo, J. Massons, F. Diaz, V. Petrov, U. Griebner, *Opt. Mater.* **28** 519 (2006).

catiónicos, o al acoplamiento vibrónico, muy frecuente para Yb^{3+} ,^{2,3} se han estudiado con gran detalle sus espectros a 6 K de fotoluminiscencia y excitación selectivas.

Con este propósito se varió la longitud de onda de excitación, λ_{EXC} , siguiendo el perfil de los diferentes grupos de picos solapados en la banda 0-1', y se recogió la emisión para cada λ_{EXC} . Las Figuras 4.3(a), 4.5(a), 4.7(a) y 4.9(a) muestran los espectros de FL despolarizada a 6 K para diferentes λ_{EXC} entre ~ 955 nm y 968 nm, para $\text{Yb-NaBi}(\text{WO}_4)_2$, $\text{Yb-NaGd}(\text{WO}_4)_2$, $\text{Yb-NaY}(\text{WO}_4)_2$ e $\text{Yb-NaLu}(\text{WO}_4)_2$, respectivamente. Cada espectro de emisión muestra cuatro bandas, que asociamos a las transiciones $^2\text{F}_{5/2}(0') \rightarrow ^2\text{F}_{7/2}(n)$, $n = 0, 1, 2, 3$, a las que, como anteriormente, nos referiremos como 0'-0, 0'-1, 0'-2 y 0'-3. Sin embargo, la forma y posición de los máximos depende de la λ_{EXC} . Los cambios en la emisión que se observan con mayor claridad son los que corresponden a las bandas de las transiciones 0'-0, en ~ 973 nm, y 0'-1, en ~ 995 nm. En las Figuras 4.3 (b), 4.5 (b), 4.7 (b), y 4.9 (b) se han seleccionado los espectros de emisión más representativos que muestran los límites del desplazamiento de la banda correspondiente a la transición electrónica 0'-1 de Yb^{3+} en cada una de las matrices $\text{NaT}(\text{WO}_4)_2$. La Figura 4.10 muestra la comparación de los espectros de FL de Yb^{3+} en los cuatro cristales, y en cada caso se ha señalado la contribución de los sitios 2b y 2d.

Los espectros de excitación, que formalmente equivalen a los espectros de AO, dependen de la longitud de onda que se detecta, λ_{EMI} , y van a revelar la contribución de cada sitio ocupado por Yb^{3+} . Como se ha visto en los espectros de FL que los cambios más apreciables se producen para la transición 0'-1 en ~ 995 nm, las medidas de excitación se van a realizar con especial énfasis para las λ_{EMI} correspondientes a los bordes de alta y baja energía de esta banda de emisión, bajo la hipótesis de que en sus extremos el solapamiento de las contribuciones de los dos centros será menor. Las Figuras 4.2(b), 4.4(b), 4.6(b), y 4.8(b) muestran los espectros de excitación a 6 K para los cristales $\text{Yb-NaT}(\text{WO}_4)_2$, $T = \text{Bi}^{3+}$, Gd^{3+} , Y^{3+} , y Lu^{3+} , respectivamente. Con este procedimiento se observa con toda claridad la estructura de dos componentes de la banda 0-0', cuyos máximos aparecen ahora separados unos cuantos cm^{-1} , y también se aprecian dos contribuciones en la banda correspondiente a la transición 0-1'. La situación es más compleja para la transición 0-2', porque las bandas solapadas que se observan presentan menor dependencia de la λ_{EMI} . Así pues, para las transiciones 0-0' y 0-1' la estructura de las bandas correspondientes, con máximos separados, se adscribe a la contribución de Yb^{3+} en los sitios cristalográficos 2b y 2d indicados por la simetría

del grupo espacial $I\bar{4}$. Hay que señalar que las bandas observadas en estos los espectros de excitación son de la misma anchura o más estrechas que las que aparecen en los espectros de AO, y en este caso aparecen dentro del perfil de estas últimas, véanse las Figuras 4.2(b), 4.4(b), 4.6(b) y 4.8(b).

Los conjuntos de niveles Stark, individualizados para cada uno de los sitios de Yb^{3+} en $\text{NaT}(\text{WO}_4)_2$, que se han determinado mediante los espectros anteriores, se incluyen en la Tabla 4.1.

4.5. Evaluación de la contribución de Yb^{3+} al ancho de banda espectral a 6 K: Simulación de niveles de energía de Yb^{3+} en los sitios 2b y 2d

Para evaluar la anterior interpretación de los espectros de excitación y de emisión, los niveles determinados experimentalmente se van a comparar con los que se calculan utilizando el modelo de simulación de las interacciones del campo del cristal SOM.^{18,19,20} Ya que SOM permite la estimación de los PPCC a partir, precisamente, de las posiciones cristalográficas de $\text{T}^{3+}(\text{Yb}^{3+})$ y de los oxígenos que integran los poliedros de coordinación $\text{T}(\text{Yb})\text{O}_8$, se obtendrán dos conjuntos diferentes de PPCC derivados de las coordenadas atómicas y distancias de enlace Yb-O en uno de los sitios 2b y 2d. Los datos cristalográficos necesarios se han tomado de las Tablas 3.3 a 3.6 y 3.8 a 3.11, en el Capítulo anterior. Los valores de los 6 PPCC correspondientes a la simetría S_4 se introdujeron, independientemente para cada sitio, en la simulación de los niveles de energía Stark $^2\text{F}_{7/2}(\text{n})$ y $^2\text{F}_{5/2}(\text{n}')$ de la configuración $4f^{13}$. Los parámetros del ion libre se han tomado de un estudio previo en una matriz isoestructural.²⁶ La simulación de los niveles de energía se hizo con el programa IMAGE.²³ Los parámetros del ion libre, los parámetros calculados SOM y las secuencias de niveles de energía obtenidas para Yb^{3+} en los sitios 2b y 2d de $\text{NaT}(\text{WO}_4)_2$ se resumen en la Tabla 4.1. La comparación de los niveles de energía así calculados con los procedentes del análisis de los espectros a 6 K permite identificar cada uno de los dos máximos resueltos en las bandas de las transiciones ópticas con la contribución de un sitio específico de Yb^{3+} en la red.

²⁶ M. Rico, *Espectroscopia óptica del Er^{3+} y su sensibilización con Yb^{3+} en monocristales conversores de frecuencia*, Tesis doctoral, Universidad Autónoma de Madrid (2003).

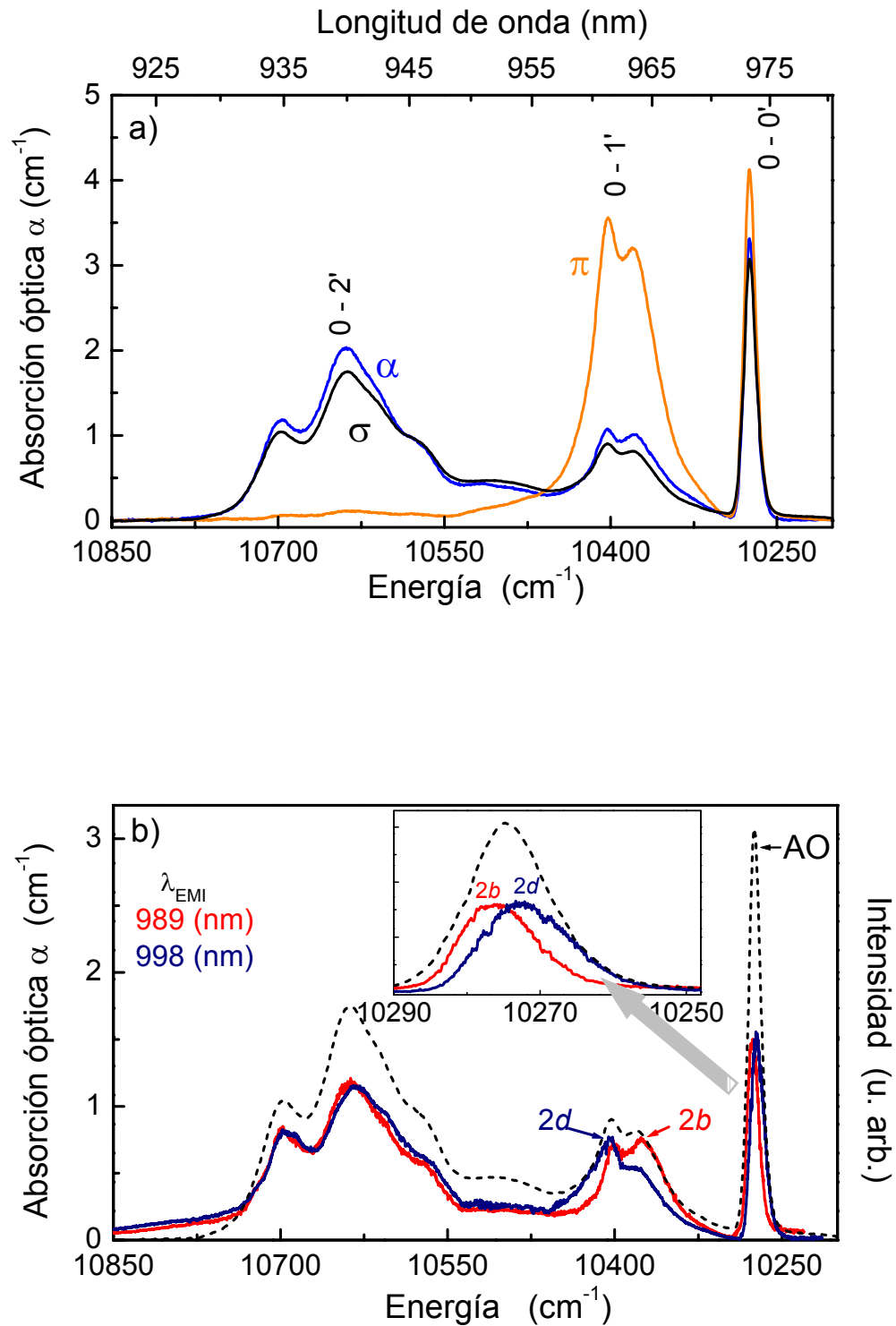


Figura 4.2. a) Espectros de absorción óptica polarizada a 6 K de $\text{Yb-NaBi(WO}_4)_2$, $[\text{Yb}] = 0.7 \times 10^{20} \text{ at}\cdot\text{cm}^{-3}$; b) Espectros de excitación a 6 K de $\text{Yb-NaBi(WO}_4)_2$, $[\text{Yb}] = 0.02 \times 10^{20} \text{ at}\cdot\text{cm}^{-3}$. Para comparar las anchuras de las bandas se ha superpuesto el espectro de absorción óptica a 6 K en σ , que aparece como línea de puntos.

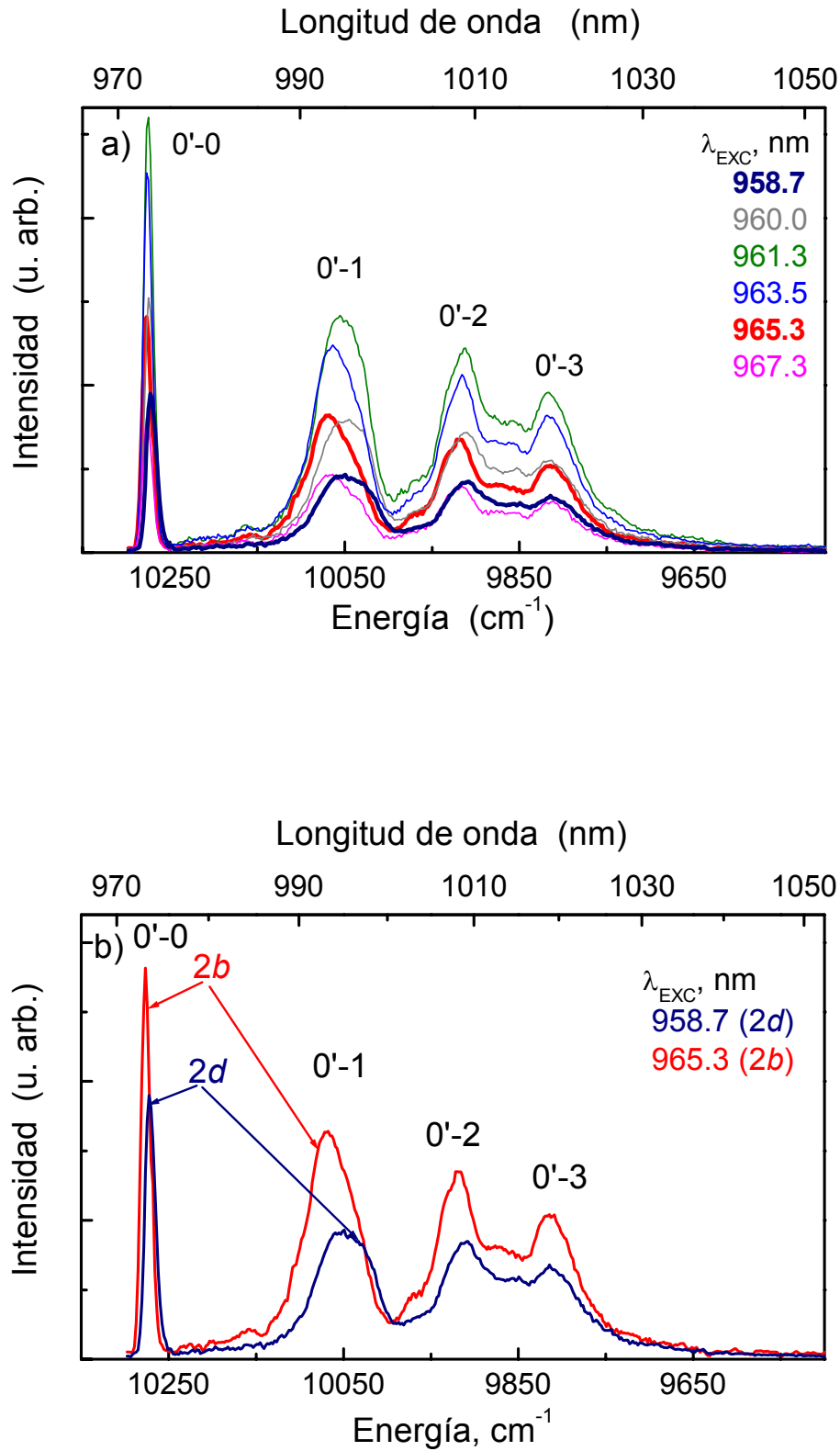


Figura 4.3. Espectros de fotoluminiscencia a 6 K de $\text{Yb-NaBi}(\text{WO}_4)_2$, $[\text{Yb}] = 0.02 \times 10^{20} \text{ at-cm}^{-3}$. a) Con diferentes longitudes de onda de excitación; b) Comparación de los dos casos límite entre los anteriores, espectros de fotoluminiscencia seleccionados entre los anteriores.

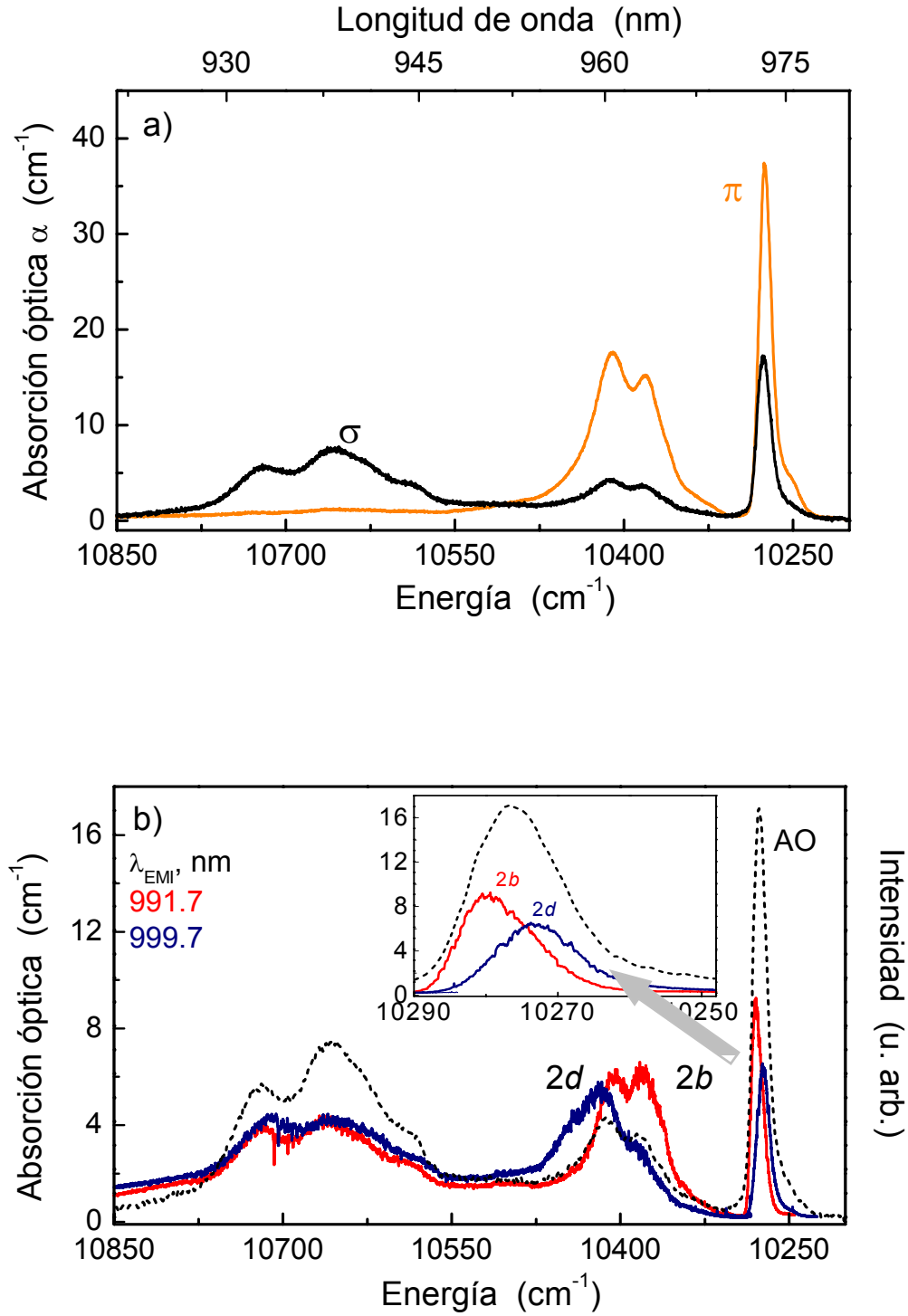


Figura 4.4. a) Espectros de absorción óptica polarizada a 6 K de $\text{Yb-NaGd}(\text{WO}_4)_2$, $[\text{Yb}] = 5.1 \times 10^{20} \text{ at}\cdot\text{cm}^{-3}$; b) Espectros de excitación a 6 K de $\text{Yb-NaGd}(\text{WO}_4)_2$, $[\text{Yb}] = 0.51 \times 10^{20} \text{ at}\cdot\text{cm}^{-3}$. Para comparar las anchuras de las bandas se ha superpuesto el espectro de absorción óptica a 6 K en σ , que aparece como línea de puntos

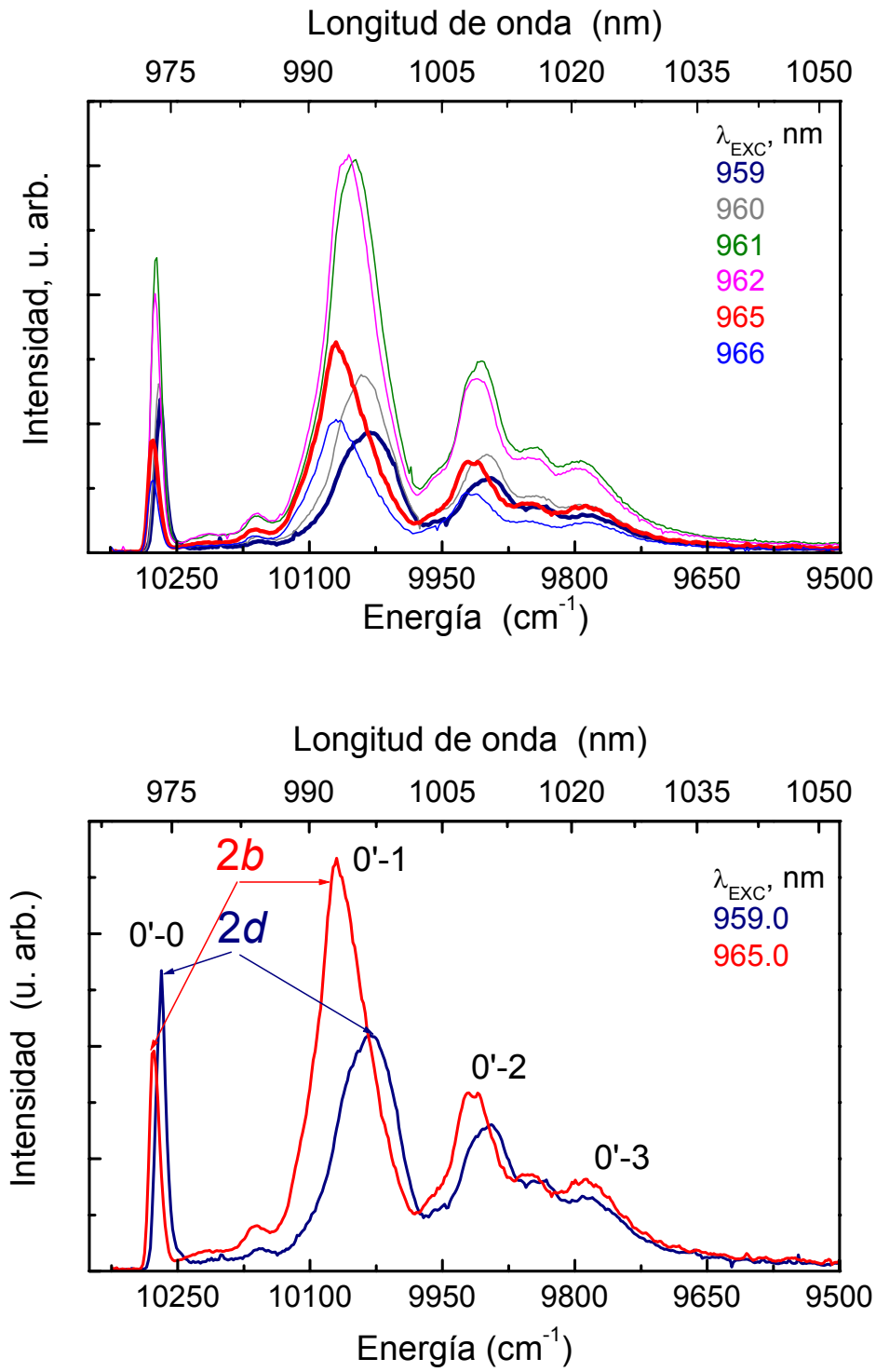


Figura 4.5. Espectros de fotoluminiscencia a 6 K de $\text{Yb-NaGd}(\text{WO}_4)_2$, $[\text{Yb}] = 0.51 \times 10^{20} \text{ at}\cdot\text{cm}^{-3}$: a) Con diferentes longitudes de onda de excitación; b) Comparación de los dos casos límite entre los anteriores, espectros de fotoluminiscencia seleccionados entre los anteriores.

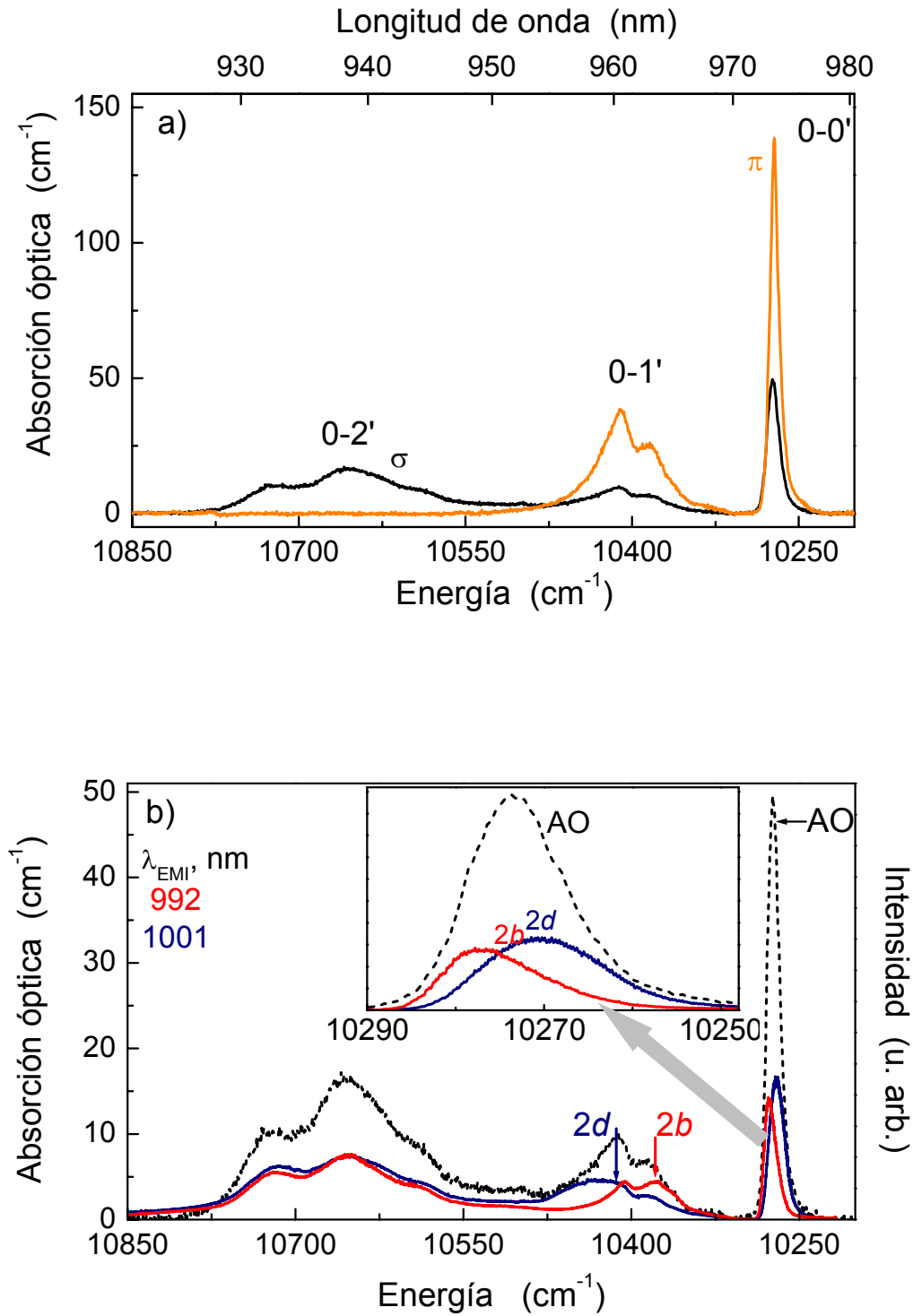


Figura 4.6. a) Espectros de absorción óptica polarizada a 6 K de $\text{Yb-NaY}(\text{WO}_4)_2$, $[\text{Yb}] = 4.52 \times 10^{20} \text{ at}\cdot\text{cm}^{-3}$; b) Espectros de excitación a 6 K de $\text{Yb-NaY}(\text{WO}_4)_2$, $[\text{Yb}] = 0.1 \text{ mol\%}$ en el fundido. Para comparar las anchuras de las bandas se ha superpuesto el espectro de absorción óptica a 6 K en σ , que aparece como línea de puntos.

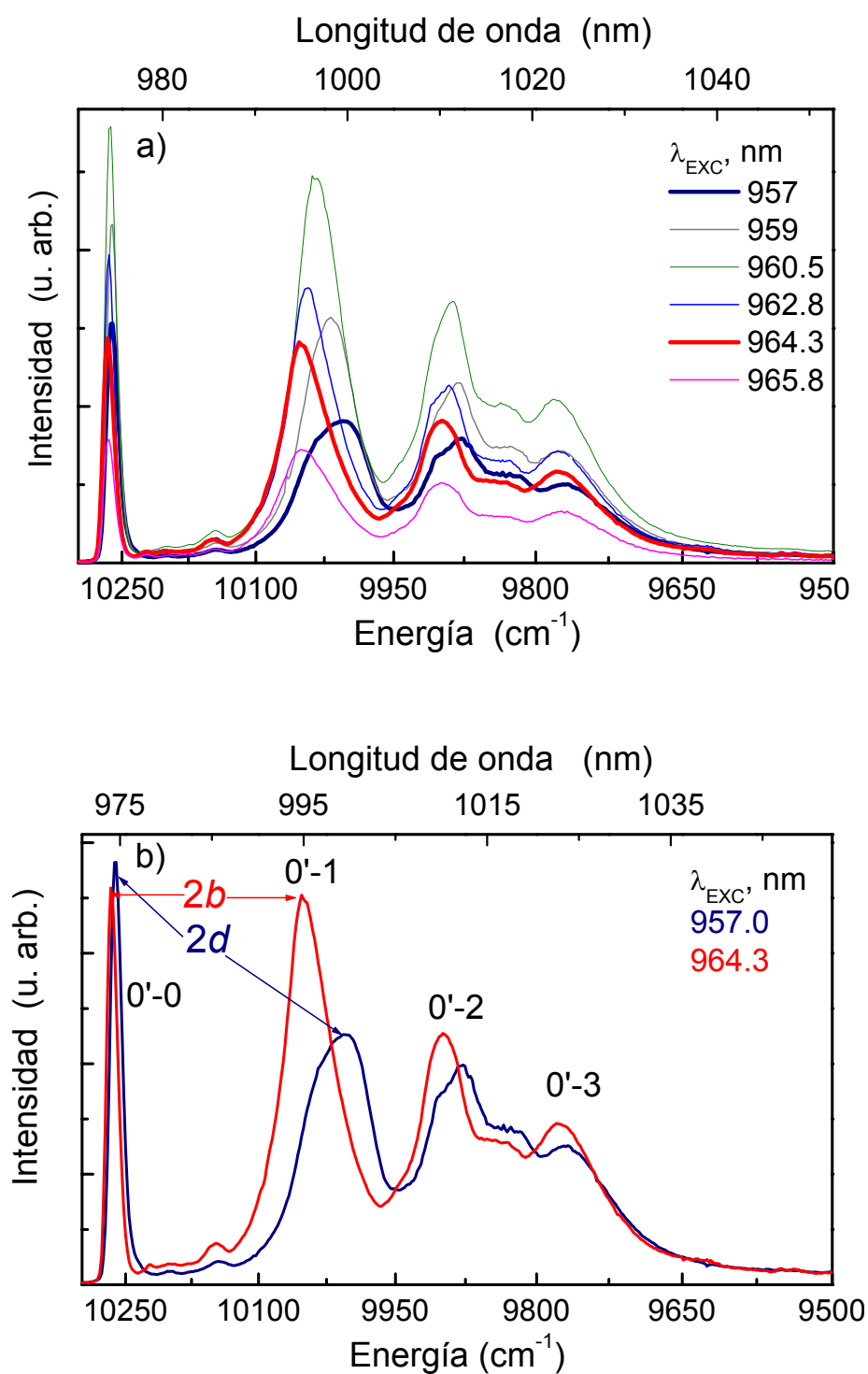


Figura 4.7. Espectros de fotoluminiscencia a 6 K de $\text{Yb-NaY}(\text{WO}_4)_2$, $[\text{Yb}] = 0.1$ mol% en el fundido: a) Con diferentes longitudes de onda de excitación; b) Comparación de los dos casos límite seleccionados entre los anteriores espectros de fotoluminiscencia.

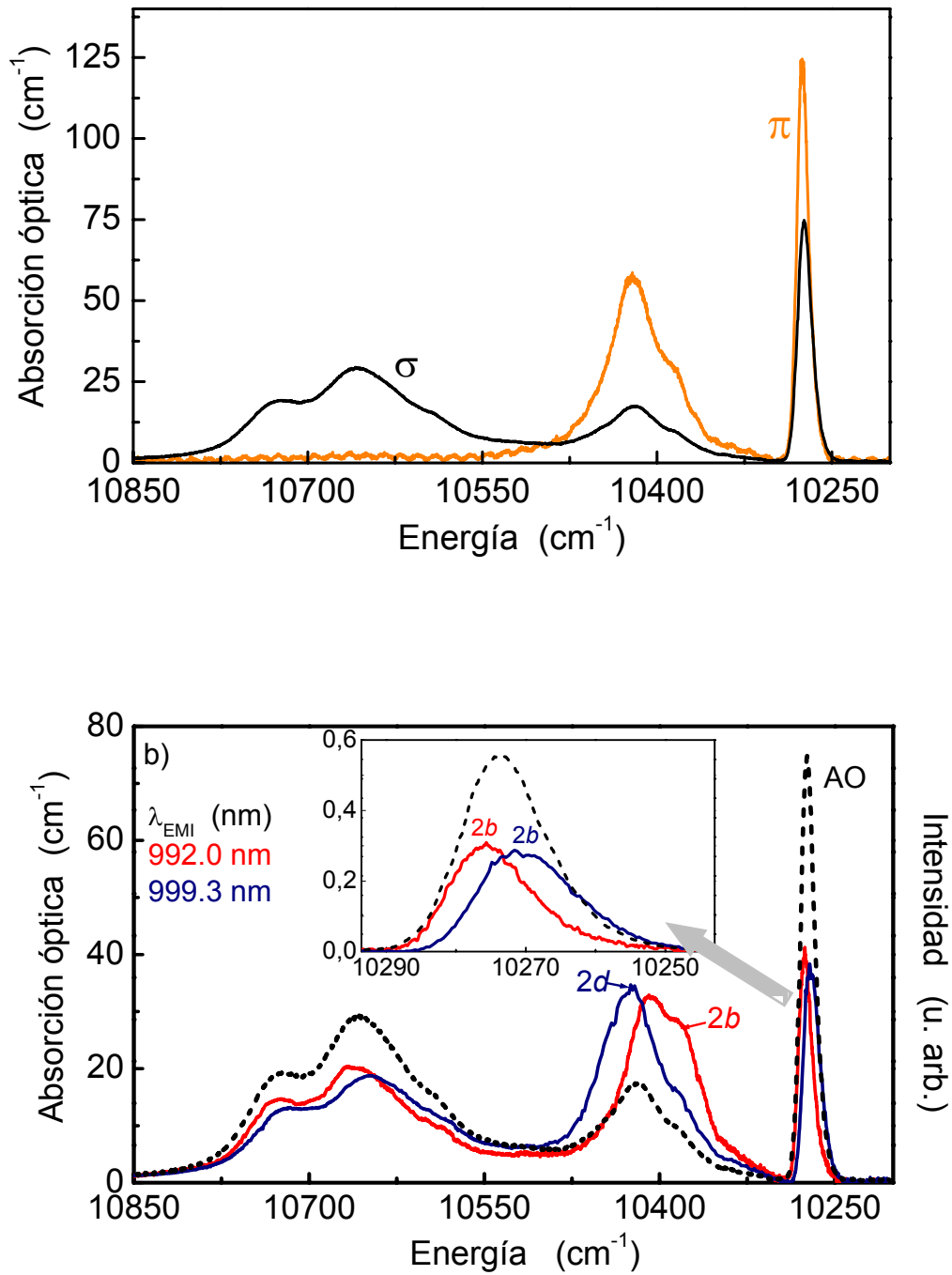


Figura 4. 8. a) Espectros de absorción óptica polarizada a 6 K de $\text{Yb-NaLu}(\text{WO}_4)_2$, $[\text{Yb}] = 7.46 \times 10^{20} \text{ at}\cdot\text{cm}^{-3}$. b) Espectros de excitación a 6 K de $\text{Yb-NaLu}(\text{WO}_4)_2$, $[\text{Yb}] = 0.38 \times 10^{20} \text{ at}\cdot\text{cm}^{-3}$. Para comparar las anchuras de las bandas se ha superpuesto el espectro de absorción óptica a 6 K en σ , que aparece como línea de puntos.

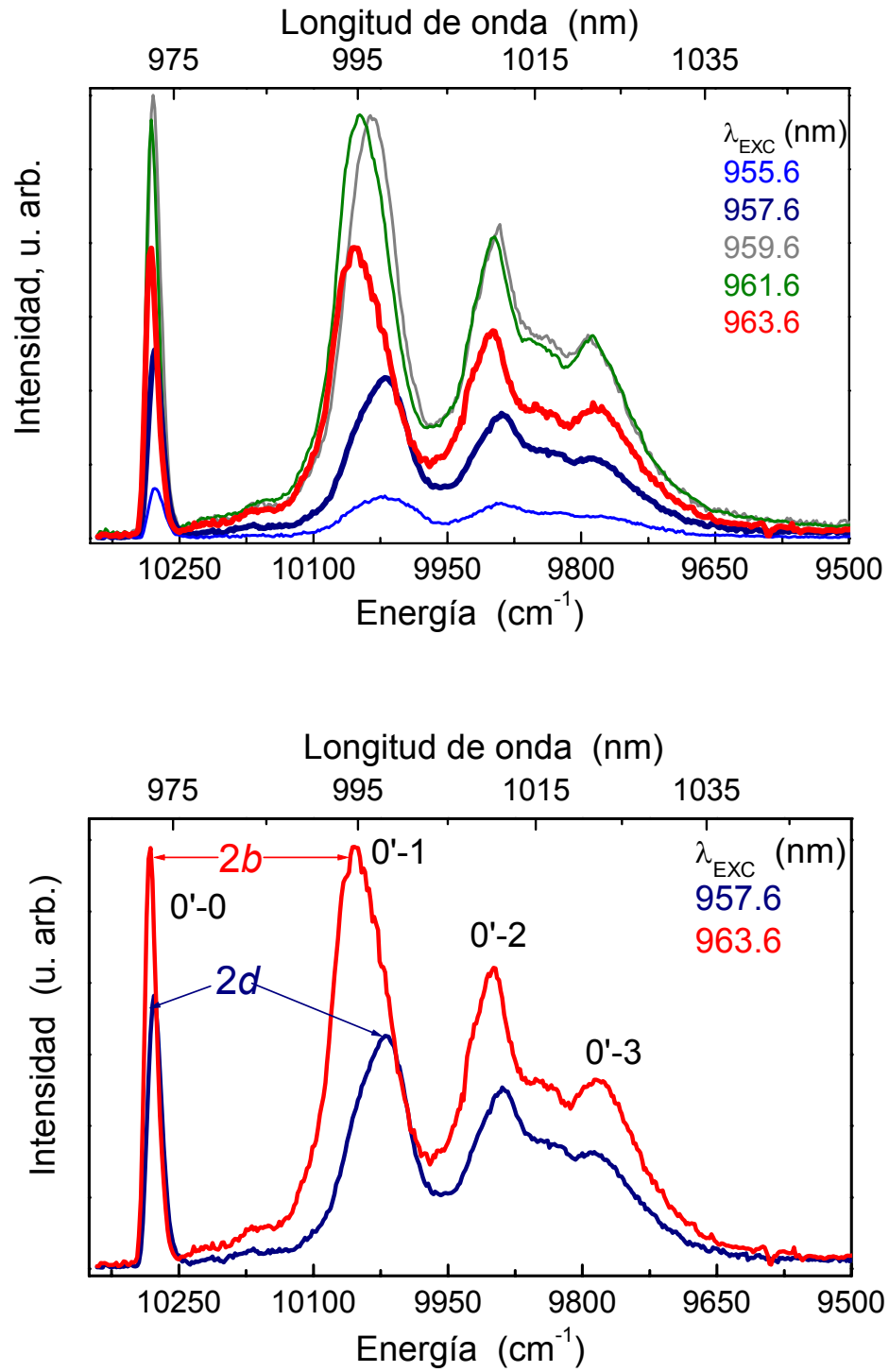


Figura 4.9. Espectros de fotoluminiscencia a 6 K de $\text{Yb-NaLu}(\text{WO}_4)_2$, $[\text{Yb}] = 0.38 \times 10^{20} \text{ at}\cdot\text{cm}^{-3}$: a) Con diferentes longitudes de onda de excitación; b) Comparación de los dos casos límite seleccionados entre los anteriores espectros de fotoluminiscencia.

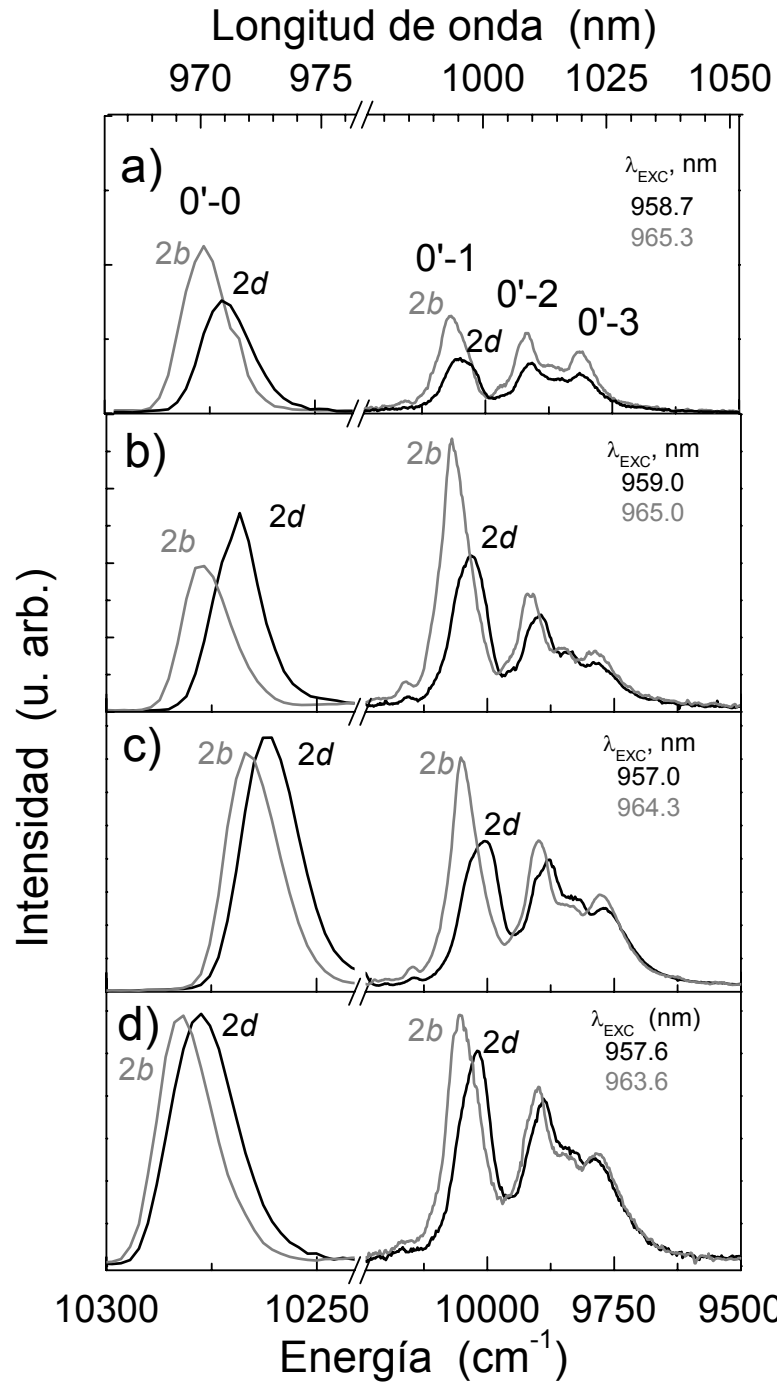


Figura 4.10. Comparación de los espectros de fotoluminiscencia en longitudes de onda de excitación seleccionadas, λ_{exc} , que permiten resolver la contribución de los dos sitios cristalográficos $2b$ y $2d$ de Yb^{3+} en los cristales $\text{NaT/Yb}_x(\text{WO}_4)_2$ de simetría $\bar{1}4$: a) $T = \text{Bi}$; b) $T = \text{Gd}$; c) $T = \text{Y}$; d) $T = \text{Lu}$, ($x_F \leq 0.01$).

La distribución de los niveles Stark experimentales está muy bien reproducida por la simulación de la contribución de cada sitio. Para un cristal dado y en lo que se refiere al multiplete fundamental $^2\text{F}_{7/2}(\text{n})$ el cálculo predice niveles $^2\text{F}_{7/2}(1)$ y $^2\text{F}_{7/2}(2)$ con energía inferior para la contribución del sitio 2b que la de 2d, y en lo que respecta al estado excitado $^2\text{F}_{5/2}(\text{n}')$, la contribución de 2b simula $^2\text{F}_{5/2}(0')$ con energía superior y $^2\text{F}_{5/2}(1')$ con energía inferior a los correspondientes al sitio 2d. Para los niveles finales de cada multiplete, $^2\text{F}_{7/2}(3)$ y $^2\text{F}_{5/2}(2')$, el cálculo presenta el mismo grado de resolución que los espectros experimentales. La asignación completa de los niveles se recoge en la Tabla 4.1.

El cálculo de los niveles del campo del cristal que se ha realizado permite la determinación de las representaciones irreducibles asociadas a los niveles de energía. En este cálculo los niveles de energía del Yb^{3+} en simetría S_4 están distribuidos en dos submatrices, y cada una de éstas corresponde a una representación irreducible, $\Gamma_{5,6}$ o $\Gamma_{7,8}$. Teniendo en cuenta que de los siete niveles $^{2\text{S}+1}\text{L}_J$ de Yb^{3+} tres tienen IR $\Gamma_{7,8}$ y cuatro $\Gamma_{5,6}$, véase la Tabla 1.2, y que el cálculo indica que $^2\text{F}_{7/2}(0)$ está en la submatriz que incluye cuatro niveles de energía, su IR asociada será, por tanto $\Gamma_{5,6}$. Según la polarización con la que aparecen las transiciones en los espectros ópticos y aplicando las reglas de selección de la Tabla 1.3, debe asumirse que la transición 0-0' tiene un carácter parcialmente DM. Esta conclusión es consistente con el análisis del campo del cristal, con datos procedentes de medidas de absorción óptica y efecto Zeeman, llevado a cabo para Yb^{3+} en CaWO_4 ,²⁷ matriz en la que este catión también ocupa una posición con simetría S_4 , y que concluyó que la IR de $^2\text{F}_{7/2}(0)$ es $\Gamma_{5,6}$.

Adicionalmente y utilizando los mismos procedimientos, se realizó el análisis del campo del cristal de los espectros ópticos a 6 K de Yb^{3+} en $\text{NaY}(\text{MoO}_4)_2$, isoestructural con los dobles volfratos anteriores. La Figura 4.11 muestra el análisis de estos espectros, y la Tabla 4.2 proporciona los niveles de energía y RI de Yb^{3+} en los dos sitios. Otros detalles acerca de la preparación y caracterización óptica y espectroscópica de Yb^{3+} en este molibdato, así como de la determinación de los niveles de energía, en este caso de un centro promedio, de Yb^{3+} en $\text{NaLa}(\text{MoO}_4)_2$ están incluidos en las correspondientes referencias.^{28,29}

²⁷ G. R. Jones, *J. Chem. Phys.* **47**, 43 (1967).

²⁸ M. Rico, J. Liu, J. M. Cano-Torres, A. García-Cortés, C. Cascales, C. Zaldo, U. Griebner and V. Petrov, *Appl. Phys. B*, **81**, 621 (2005).

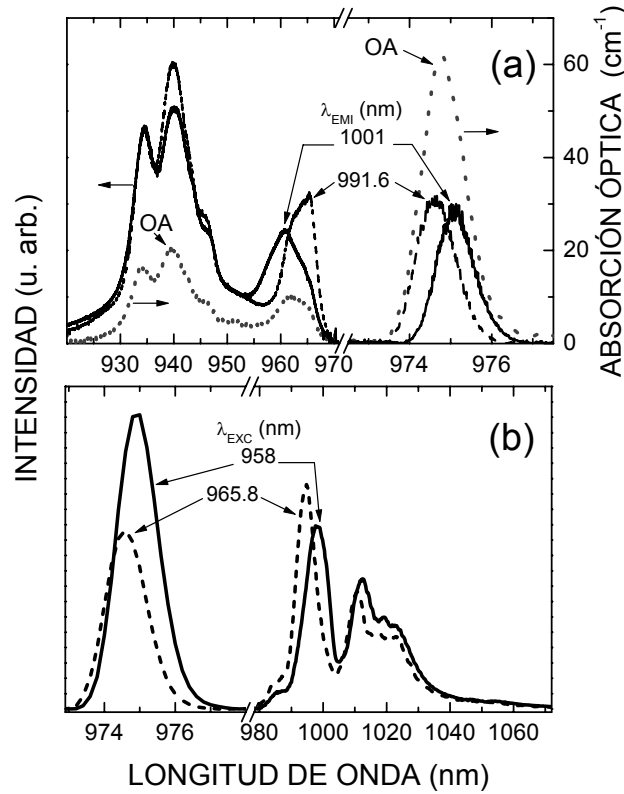


Figura 4. 11.(a) Comparación entre el espectro de absorción óptica AO a 6 K de un cristal 8.7 at%Yb- $\text{NaY}(\text{MoO}_4)_2$ y los espectros despolarizados de excitación a 6 K de un cristal 0.8 at%Yb- $\text{NaY}(\text{MoO}_4)_2$. Detectada a $\lambda_{\text{EMI}} = 991.6$ nm y 1001 nm. (b) Espectros de fotoluminiscencia despolarizada a 6 K del cristal 0.8 at%Yb: $\text{NaY}(\text{MoO}_4)_2$, con excitación a $\lambda_{\text{EXC}} = 958$ nm y 965.8 nm.

La Tabla 4.1 incluye las relaciones entre las funciones de partición de los multipletes excitado y fundamental de los sitios $2b$ y $2d$ de Yb^{3+} en los cristales estudiados. Independientemente del método de cálculo o de la matriz cristalina considerada, Z_l/Z_u es siempre mayor para Yb^{3+} en el sitio $2d$. Ya que la intensidad relativa de las contribuciones de los dos sitios en la AO es básicamente proporcional a los factores de ocupación de los sitios, σ_{ABS} debe ser similar para ambos sitios, y por consiguiente se encontrará menor umbral láser para el sitio $2d$.

²⁹ A. Schmidt, S. Rivier, V. Petrov, U. Griebner, X. Han, J. M. Cano-Torres, A. García-Cortés, M. D. Serrano, C. Cascales and C. Zaldo, *J. Opt. Soc. Am.* En prensa (Continuous wave and tunable and femtosecond mode-locked laser operation of $\text{Yb-NaY}(\text{MoO}_4)_2$) (2008).

Tabla 4.1. Parámetros del ion libre (E^0 y ζ) (cm^{-1}) y parámetros del campo del cristal (cm^{-1}) calculados con SOM ($B_0^2, B_0^4, B_4^4, B_0^6, B_4^6$ y S_4^6) utilizados para calcular los niveles de energía $^2F_{7/2}(n)$ y $^2F_{5/2}(n')$ (cm^{-1}) de Yb^{3+} en los sitios $2b$ y $2d$ de NaTW , $T = \text{Bi, Gd, Y y Lu}$. Los niveles de energía determinados experimentalmente aparecen en cursiva. La integral de solapamiento, ρ , entre las funciones de onda de los orbitales de Yb^{3+} y del oxígeno, y la carga efectiva del oxígeno son 0.07, -1.0, respectivamente. Z_l/Z_u indica la proporción entre las funciones de partición de los multipletes $^2F_{7/2}$ y $^2F_{5/2}$ de Yb^{3+} en los sitios $2b$ y $2d$

	Yb-NaBiW		Yb-NaGdW		Yb-NaYW		Yb-NaLuW	
	<i>2b</i>	<i>2d</i>	<i>2b</i>	<i>2d</i>	<i>2b</i>	<i>2d</i>	<i>2b</i>	<i>2d</i>
E^0	4612.66	4619.67	4627.97	4635.75	4628.09	4640.25	4632.59	4639.27
ζ	2904.32	2904.45	2904.19	2902.17	2902.36	2900.82	2901.80	2901.30
B_0^2	468	421	507	424	492	435	492	409
B_0^4	-517	-584	-558	-651	-581	-674	-557	-684
B_4^4	± 731	± 746	± 750	± 773	± 772	± 799	± 741	± 747
B_0^6	-44	-43	-58	-26	-34	-50	-90	43
B_4^6	± 496	± 486	± 534	± 573	± 528	± 551	± 652	± 669
S_4^6	± 100	± 107	± 115	± 97	± 133	± 61	± 81	± 90
$^2F_{5/2}(2') \Gamma_{5,6}$	10634	10633	10661	10650	10657	10658	10657	10645
	<i>10630</i>	<i>10626</i>	<i>10664</i>	<i>10654</i>	<i>10652</i>	<i>10651</i>	<i>10656</i>	<i>10647</i>
$^2F_{5/2}(1') \Gamma_{7,8}$	10364	10388	10374	10405	10376	10407	10379	10413
	<i>10369</i>	<i>10397</i>	<i>10382</i>	<i>10416</i>	<i>10378</i>	<i>10414</i>	<i>10385</i>	<i>10423</i>
$^2F_{5/2}(0') \Gamma_{5,6}$	10273	10271	10281	10273	10273	10269	10282	10275
	<i>10276</i>	<i>10273</i>	<i>10277</i>	<i>10268</i>	<i>10277</i>	<i>10270</i>	<i>10276</i>	<i>10271</i>
$^2F_{7/2}(3) \Gamma_{7,8}$	465	463	495	489	499	502	497	489
	<i>462</i>	<i>459</i>	<i>490</i>	<i>482</i>	<i>501</i>	<i>500</i>	<i>494</i>	<i>485</i>
$^2F_{7/2}(2) \Gamma_{5,6}$	352	356	364	380	372	386	380	387
	<i>356</i>	<i>362</i>	<i>359</i>	<i>373</i>	<i>378</i>	<i>392</i>	<i>376</i>	<i>382</i>
$^2F_{7/2}(1) \Gamma_{7,8}$	201	225	219	253	220	259	233	265
	<i>206</i>	<i>230</i>	<i>207</i>	<i>238</i>	<i>226</i>	<i>263</i>	<i>222</i>	<i>252</i>
$^2F_{7/2}(0) \Gamma_{5,6}$	0	0	0	0	0	0	0	0
	<i>0</i>	<i>0</i>	<i>0</i>	<i>0</i>	<i>0</i>	<i>0</i>	<i>0</i>	<i>0</i>
Z_l/Z_u	0.918	0.933	0.898	0.917	0.909	0.919	0.881	0.909
	<i>0.912</i>	<i>0.933</i>	<i>0.934</i>	<i>0.962</i>	<i>0.894</i>	<i>0.918</i>	<i>0.914</i>	<i>0.945</i>

Tabla 4.2. Parámetros del ion libre (E^0 y ζ) (cm^{-1}) y parámetros del campo del cristal (cm^{-1}) calculados con SOM ($B_0^2, B_0^4, B_4^4, B_0^6, B_4^6$ y S_4^6) utilizados para calcular los niveles de energía $^2F_{7/2}(n)$ y $^2F_{5/2}(n')$ (cm^{-1}) de Yb^{3+} en los sitios $2b$ y $2d$ de $\text{NaY}(\text{MoO}_4)_2$. Los niveles de energía determinados experimentalmente aparecen entre paréntesis. Parámetros y energías se dan en cm^{-1} . $\rho = 0.07$, y la carga efectiva del oxígeno = -1.0. Se incluyen los niveles de energía determinados experimentalmente para Yb^{3+} en $\text{NaLa}(\text{MoO}_4)_2$. Z_l/Z_u indica la proporción entre las funciones de partición de los multipletes experimentales $^2F_{7/2}$ y $^2F_{5/2}$ de Yb^{3+} .

	Yb- $\text{NaY}(\text{MoO}_4)_2$		Yb- $\text{NaLa}(\text{MoO}_4)_2$
	$2b$	$2d$	
E^0	4617.0	4623.2	
ζ	2900.0	2897.6	
B_0^2	492	411	
B_0^4	-622	-659	
B_4^4	± 699	± 734	
B_0^6	-23	-46	
B_4^6	± 554	± 586	
S_4^6	± 129	± 65	
$^2F_{5/2}(2')$	10634 (10638)	10621 (10638)	10638
$^2F_{5/2}(1')$	10364 (10361)	10387 (10408)	10351
$^2F_{5/2}(0')$	10261 (10261)	10255 (10255)	10256
$^2F_{7/2}(3)$	491 (488)	477 (483)	498
$^2F_{7/2}(2)$	349 (367)	367 (378)	353
$^2F_{7/2}(1)$	220 (207)	254 (248)	175
$^2F_{7/2}(0)$	0 (0)	0 (0)	0
Z_l/Z_u	0.942	0.965	0.942

En definitiva, la combinación de los espectros de AO, FL y excitación a 6 K, con el apoyo de métodos de predicción de las interacciones del campo del cristal, son capaces de proporcionar la contribución individual de cada uno de los sitios de Yb^{3+} en los cristales $\text{NaT}(\text{WO}_4)_2$, $T = \text{Bi}, \text{Gd}, \text{Y}$ y Lu . Estas contribuciones permiten racionalizar las características espectroscópicas observadas en los espectros de AO para las transiciones $0 \rightarrow 0'$, $1'$. Sin embargo, la estructura observada para la transición $0 \rightarrow 2'$ no puede explicarse completamente, y hay que suponer la existencia de otras interacciones, tales como el acoplamiento electrón-fonón. De cualquier forma, el análisis indica que el sitio $2d$ presenta condiciones más favorables para la generación de emisión láser.

Espectroscopia óptica a 6 K de Nd^{3+} e Yb^{3+} en el cristal láser $\text{NaLa}(\text{WO}_4)_2$

5.1. Introducción

En el Capítulo anterior se han descrito las propiedades espectroscópicas a 6 K del Yb^{3+} en los cristales $\text{NaT}(\text{WO}_4)_2$ $T = \text{Bi}^{3+}$, Gd^{3+} , Y^{3+} y Lu^{3+} , y la estrecha relación de éstas con la estructura local de los sitios ocupados por Yb^{3+} . Se ha observado que los espectros de absorción óptica (AO) y fotoluminiscencia (FL) de Yb^{3+} en las cuatro matrices presentan un notable paralelismo, aunque con características específicas en lo que se refiere al desdoblamiento total de los multipletes $^2\text{F}_{7/2}(\text{n})$ y $^2\text{F}_{5/2}(\text{n}')$, y el grado de resolución relativa con la que aparecen las contribuciones de los sitios $2b$ y $2d$ en las bandas espectrales, en cada caso.

Los resultados que se presentan en este Capítulo, que constituye la continuación del anterior, permitirán comparar las propiedades espectroscópicas del grupo de las cuatro matrices $\text{NaT}(\text{WO}_4)_2$ anteriores, y $\text{NaLa}(\text{WO}_4)_2$, que exhibe características cristalográficas singulares. Para ello se examinará el comportamiento espectroscópico a baja temperatura de dos lantánidos diferentes R^{3+} , Nd^{3+} e Yb^{3+} , en cristales de $\text{NaLa}(\text{WO}_4)_2$.

Desde el punto de vista de las aplicaciones como láseres de estado sólido, Nd^{3+} ha sido el catión láser activo que tradicionalmente tuvo mayor interés. Su emisión más importante es la $^4\text{F}_{3/2} \rightarrow ^4\text{I}_{11/2}$ en $\lambda_{\text{EMI}} \approx 1.06 \mu\text{m}$, con la que compite la $^2\text{F}_{5/2} \rightarrow ^2\text{F}_{7/2}$ de Yb^{3+}

en $\lambda_{EMI} \approx 1.05 \text{ } \mu\text{m}$. A menudo también se utiliza la transición ${}^4\text{F}_{3/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{13/2}$ para producir emisión estimulada en $\lambda_{EMI} \approx 1.35 \text{ } \mu\text{m}$. La vida media del nivel emisor ${}^4\text{F}_{3/2}$ es típicamente $\tau \approx 100 \text{ } \mu\text{s}$. La Figura 5.1 muestra de manera esquemática los niveles involucrados en estas emisiones. En los nuevos esquemas de bombeo por diodo, la excitación se realiza al nivel ${}^4\text{F}_{5/2} + {}^2\text{H}_{9/2}$ con $\lambda_{EXC} \approx 808 \text{ nm}$. Dado que el nivel ${}^4\text{I}_{11/2}$ está unos 2000 cm^{-1} por encima del ${}^4\text{I}_{9/2}$, aproximadamente el 20% de la energía de excitación se transfiere a la red de manera no radiativa. Otro proceso importante de pérdidas en este ion son los procesos de *up-conversion*, en particular cuando se utilizan las concentraciones de Nd^{3+} necesarias para una absorción eficiente del bombeo.

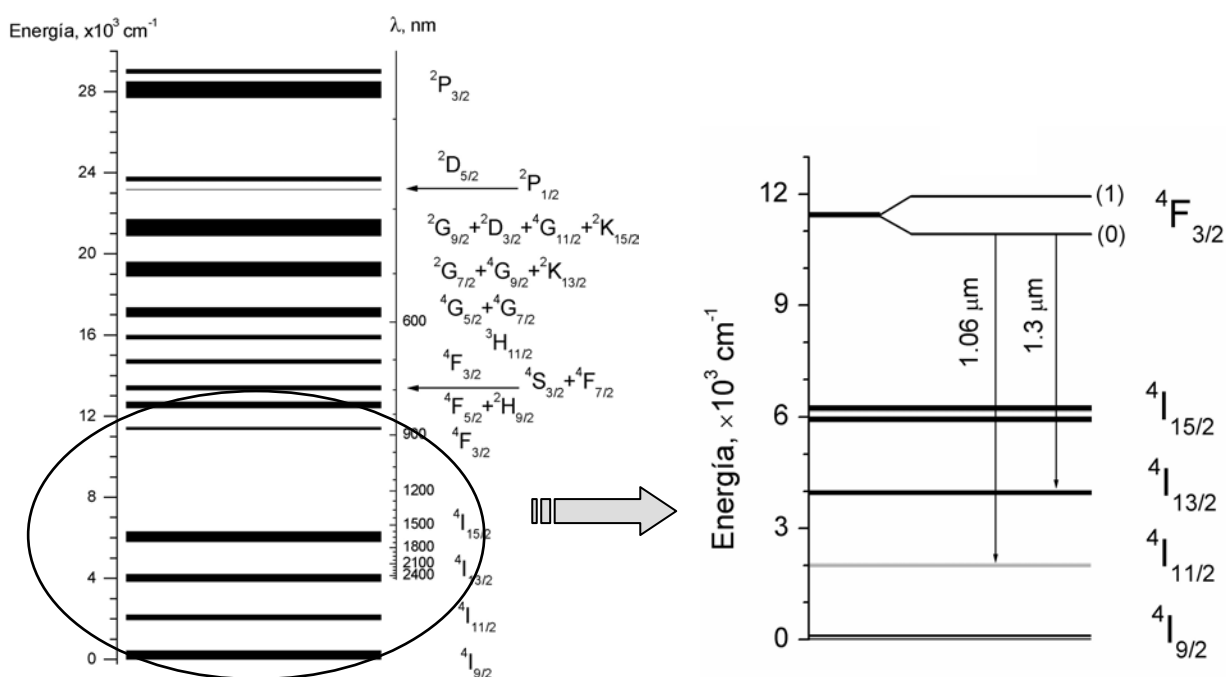


Figura 5.1. Esquema de niveles de energía para la configuración $4f^3$ de Nd^{3+} . Cada estado $^{2S+1}L_J$ está desdoblado en $J+1/2$ niveles Stark (dobletes Kramers) por la interacción del campo del cristal. A la derecha se ha destacado el esquema de canales láser.

Sin embargo, desde el punto de vista del análisis puramente espectroscópico, Nd^{3+} tiene ventajas sobre Yb^{3+} . En la configuración $4f^3$ de Nd^{3+} , esquematizada en la Figura 5.1, la presencia del nivel $^2\text{P}_{1/2}$, que no se desdobra por la interacción del campo del cristal, y que por tanto es único en ausencia de campo magnético externo, facilita la

determinación de la representación irreducible¹ (RI) del nivel fundamental $^4I_{9/2}(0)$, y en consecuencia la asignación de la RI a cada nivel observado, aplicando las reglas de selección para las transiciones dipolares eléctricas DE y dipolares magnéticas DM para una simetría dada. Además, la transición de AO a 6 K desde el nivel fundamental $^4I_{9/2}(0)$ a $^2P_{1/2}$ sirve como “sonda estructural puntual”, esto es, indica el número de sitios no equivalentes ocupados por Nd^{3+} en un cristal dado, y desde este punto de vista la información que proporciona el análisis de sus espectros ópticos será complementaria a la aportada por Yb^{3+} en el cristal de $NaLa(WO_4)_2$. Como esta configuración electrónica está, en principio, menos afectada por el acoplamiento con los fonones de la red, la interpretación de los espectros de Nd^{3+} puede ser más sencilla, y facilitará la comprensión de la influencia de las especiales características cristalográficas de $NaLa(WO_4)_2$ frente a las demás matrices $NaT(WO_4)_2$.

En razón de la ventaja de Nd^{3+} como sonda estructural local, el Capítulo se inicia con el análisis espectroscópico de resolución de sitios a 6 K de este catión en $NaLa(WO_4)_2$, que intentará discriminar cualitativamente las respuestas ópticas de los dos sitios de Nd^{3+} en las bandas ópticas. Cabe pensar que la resolución de tales contribuciones esté especialmente favorecida en $NaLa(WO_4)_2$, dado el relativamente elevado “orden estructural” en esta matriz (la distribución de Na^+ y La^{3+} sobre los sitios $2b$ y $2d$ se aleja de la aleatoria). En el extremo contrario, en $NaBi(WO_4)_2$ la contribución individual de cada sitio no es, en principio, discernible en el perfil general de las bandas espectroscópicas ya que el desorden estructural es prácticamente completo.

A partir de los espectros de AO y FL registrados a 6 K se establecerán las posiciones y anchuras de los niveles de energía observados, considerando un centro promedio para Nd^{3+} , y según su comportamiento con la polarización se discutirá la simetría local de los centros ópticos de Nd^{3+} , asignándose a cada nivel la RI adecuada. Se utilizará un hamiltoniano que combina las interacciones del ión libre y del campo del cristal para reproducir las secuencias de niveles de energía y funciones de onda asociadas con la configuración electrónica de Nd^{3+} .

Además de proporcionar una asignación fiable de los niveles de energía observados, la simulación del efecto del campo del cristal con el modelo semi-empírico SOM^{2,3} se utilizará para realizar un cálculo de la contribución individual de los sitios $2b$

¹ H.A. Bethe, *Ann. Phys.* **3** (1929) 133.

² O.L. Malta, *Chem. Phys. Lett.* **88** (1982) 353.

³ P. Porcher, M. Couto dos Santos and O.L. Malta, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **1** (1999) 397.

y $2d$ en la anchura de las bandas de las transiciones ópticas, que se contrastará con los resultados de la espectroscopia de resolución de sitios, y permitirá la evaluación de los mismos.

Finalmente se abordará el estudio de los espectros ópticos Yb^{3+} en $\text{NaLa}(\text{WO}_4)_2$, de forma paralela a cómo se hizo para las primeras cuatro matrices $\text{NaT}(\text{WO}_4)_2$.

5.2. Espectroscopia óptica a 6 K de Nd^{3+} en $\text{NaLa}(\text{WO}_4)_2$

5.2.1. Espectroscopia de resolución de sitios de Nd^{3+} en $\text{NaLa}(\text{WO}_4)_2$

Tal como se ve en la Figura 5. 2, el espectro de OA a 6 K del nivel $^2\text{P}_{1/2}$ en polarización σ presenta cierta estructura, esto es, aparecen al menos dos máximos principales (separados unos 9 cm^{-1}) correspondientes a dos bandas solapadas pero resueltas, con una cierta diferencia en la intensidad, y en cada una de estas dos bandas aparecen además “hombros”. Para descartar que la segunda banda se deba a la transición óptica desde el primer nivel excitado, $^4\text{I}_{9/2}(1)$, se hicieron medidas de AO a temperaturas variables entre 50 y 300 K. Estas medidas, que también se muestran en la Figura 5.2, indican que la primera transición procedente del nivel $^4\text{I}_{9/2}(1)$, poblado al aumentar la temperatura, aparece a más de 90 cm^{-1} de $^4\text{I}_{9/2}(0) \rightarrow ^2\text{P}_{1/2}$. Por tanto, la estructura de doble máximo que presenta esta transición se debe a la contribución de los dos sitios, $2b$ y $2d$, relativamente diferentes, en los que Nd^{3+} se sitúa en la red de $\text{NaLa}(\text{WO}_4)_2$.

Como en el caso de Yb^{3+} en las otras matrices $\text{NaT}(\text{WO}_4)_2$ estudiadas, la semejanza entre los dos sitios no facilita la resolución de las respuestas ópticas individuales, incluso en los espectros registrados a 6 K. Por ello, se ha llevado acabo un intento de resolver esta contribución mediante el análisis de la fotoluminiscencia y su excitación a baja temperatura con un láser de Ti-zafiro. Al carácter de sonda estructural de Nd^{3+} se suman las siguientes razones para realizar este estudio con Nd^{3+} en $\text{NaLa}(\text{WO}_4)_2$:

- La transición $^4\text{F}_{3/2} \rightarrow ^4\text{I}_{11/2}$ del Nd^{3+} es muy eficiente, de manera que aún con concentración de dopante baja, es posible detectarla con relativa facilidad. De

este modo se evitan posibles ensanchamientos asociados a los defectos del cristal inducidos por el dopante.

- La absorción del multiplete $^4\text{F}_{3/2}$ se localiza en la zona infrarroja que cubre el láser de Ti-zafiro cuyo ancho de banda (FHMW) en 870 nm es ~ 0.3 nm (equivale a ~ 4 cm^{-1}). Además dicho multiplete se compone de 2 dobletes Kramers separados por $\Delta E = 73\text{cm}^{-1}$. Esto permite barrer la excitación dentro del ancho de banda de un sólo doblete (el ancho de cada doblete es entre ~ 20 y ~ 30 cm^{-1}).

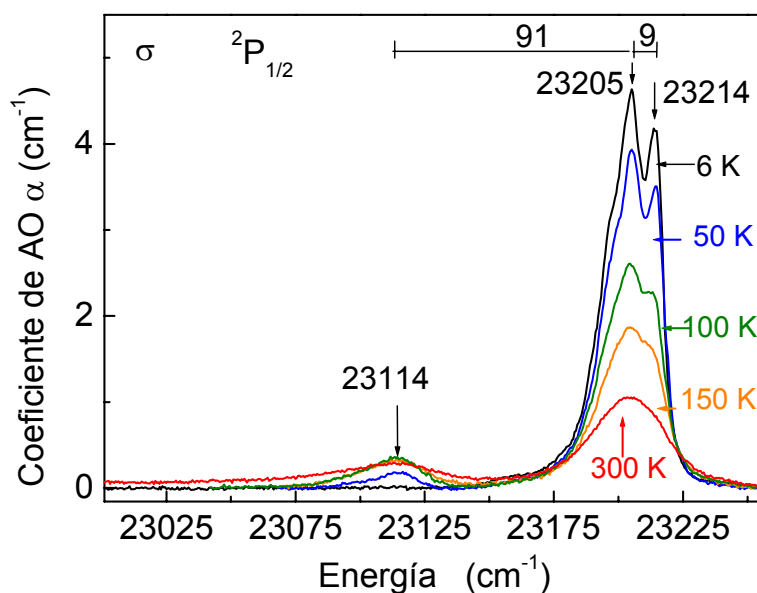


Figura 5.2. Espectros de absorción óptica del nivel $^2\text{P}_{1/2}$ de Nd^{3+} en $\text{NaLa}(\text{WO}_4)_2$, $[\text{Nd}] = 2.0 \times 10^{20}$ $\text{at}\cdot\text{cm}^{-3}$, en polarización σ para diferentes temperaturas (6, 50, 100, 150, 300 K).

Las medidas que se presentan a continuación, realizadas a 6 K, se llevaron a cabo con cristales de dos concentraciones diferentes de Nd^{3+} , $[\text{Nd}] = 2.0 \times 10^{20}$ $\text{at}\cdot\text{cm}^{-3}$, con el que se han tomado los espectros de AO, y con concentración inferior, $[\text{Nd}] = 4.0 \times 10^{18}$ $\text{at}\cdot\text{cm}^{-3}$. En la Figura 5.3 se observan las seis transiciones desde $^4\text{F}_{3/2}(0)$ a $^4\text{I}_{11/2}$ en las dos polarizaciones, σ y π , para el primero de los cristales. La diferencia entre ambos espectros radica en la diferente intensidad con que aparecen las bandas en una u otra polarización, por ello, aunque inicialmente las medidas de fotoluminiscencia se hicieron polarizadas, la diferencia entre ellas resultó ser mínima, y como de hecho los espectros σ conllevan alguna pérdida de información, en general, los espectros que se presentan a continuación se refieren a medidas registradas sin polarizador.

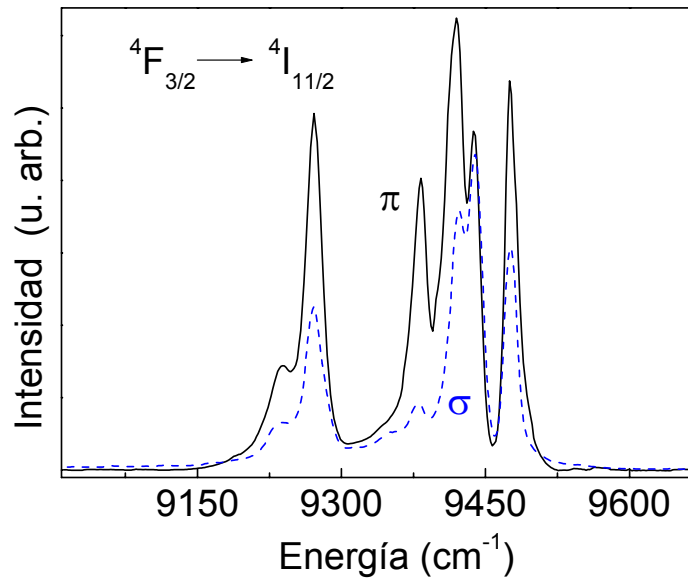


Figura 5.3. Fotoluminiscencia polarizada a 6 K del nivel $^4F_{3/2}$ de Nd^{3+} en $\text{NaLa}(\text{WO}_4)_2$ al multiplete $^4I_{11/2}$. $[\text{Nd}] = 2.0 \times 10^{20} \text{ at}\cdot\text{cm}^{-3}$.

La Figura 5.4 presenta los espectros de emisión de la transición $^4F_{3/2}(0) \rightarrow ^4I_{11/2}$, a 6 K excitando con diferentes λ_{exc} en el rango de 877.5-873.5 nm, para el cristal con $[\text{Nd}] = 2.0 \times 10^{20} \text{ at}\cdot\text{cm}^{-3}$. Se observan las seis bandas correspondientes a los niveles de $^4I_{11/2}(n)$, $n = 0, 1, 2, 3, 4, 5$, pero tanto la posición de las mismas, sus anchuras y sus intensidades relativas dependen de la λ_{exc} . Podría pensarse que el desplazamiento fuera un error sistemático de posicionamiento del espectrómetro, pero esta posibilidad puede descartarse ya que los espectros no han sido adquiridos en orden sucesivo.

Para los espectros correspondientes a las longitudes de onda de excitación $\lambda_{\text{exc}} = 877.5\text{-}875.8 \text{ nm}$ aparece una variación progresiva y sistemática en la posición de las bandas, pero atendiendo a su estructura éstas parecen ser equivalentes. Para $\lambda_{\text{exc}} = 875.4 \text{ nm}$ empiezan a aparecer en el espectro nuevas bandas en $\sim 9350 \text{ cm}^{-1}$. El espectro correspondiente a $\lambda_{\text{exc}} = 875 \text{ nm}$, resulta muy ancho, y los observados con $\lambda_{\text{exc}} = 874.5$ y 874.0 nm evolucionan claramente hacia el aspecto que presenta el espectro negro, $\lambda_{\text{exc}} = 873.5 \text{ nm}$, que ya es completamente diferente a los primeros. Estos resultados serían indicio de la existencia de al menos dos tipos principales de centros ópticos. El conjunto de espectros con $\lambda_{\text{exc}} = 877.5\text{-}875.8 \text{ nm}$ estaría asociado a la contribución óptica de uno de los dos centros y aunque el ensanchamiento de las bandas provendría de la consideración de los diferentes entornos, (sitios cristalográficos equivalentes, pero con

diferente distribución atómica a corto alcance, derivados del desorden estructural local), los cuales originarían la evolución progresiva de la posición de las bandas. La contribución de este centro se sigue observando en el espectro naranja, $\lambda_{\text{EXC}} = 875.4 \text{ nm}$, aunque empieza a observarse mezcla de ambos tipos de contribuciones. Los espectros con $\lambda_{\text{EXC}} = 875\text{-}874 \text{ nm}$ presentan ya una fuerte mezcla de la contribución de los dos centros. Para $\lambda_{\text{EXC}} = 873.5 \text{ nm}$ tendríamos lo que cabría considerar la contribución límite del otro centro.

En cuanto al desdoblamiento del multiplete $^4\text{I}_{11/2}$, esto es, la diferencia energética entre los niveles $^4\text{I}_{11/2}(0)$ y $^4\text{I}_{11/2}(5)$, en los espectros referidos al primer centro descrito varía desde 255 cm^{-1} para $\lambda_{\text{EXC}} = 877.5 \text{ nm}$ hasta 221 cm^{-1} para $\lambda_{\text{EXC}} = 875.8 \text{ nm}$. Este desdoblamiento es de 245 cm^{-1} para el espectro negro. Las diferencias en el desdoblamiento del multiplete y en la posición de las bandas observadas al variar λ_{EXC} son una indicación de las respuestas espectroscópicas procedentes de cada uno de los dos sitios y sus entornos correspondientes, y se originarían por los diferentes potenciales del campo del cristal alrededor de cada uno de tales centros ópticos.

Los espectros que se obtuvieron con el cristal de menor concentración en Nd^{3+} son muy similares a los anteriores, tal como se puede observar en la Figura 5.5.

A partir de estos espectros se seleccionaron las posibles zonas de emisión que podrían dar evidencia de algún cambio en los espectros de excitación del multiplete $^4\text{F}_{3/2}$. Para poner de manifiesto las diferencias máximas entre las principales bandas se ha puesto especial énfasis en los bordes de alta y baja energía de la primera banda de emisión, véase las líneas de puntos que las señalan en la parte ampliada inferior de la Figura 5.4, ya que se supone que en los extremos de las mismas el solapamiento de las contribuciones de los centros es menor. Por otra parte, otras zonas a lo largo del perfil de las restantes bandas de emisión implican solapamientos entre diferentes bandas, por lo que no van a proporcionar información diferenciada.

Las Figuras 5.6 y 5.7 muestran los espectros que se tomaron para longitudes de onda de emisión λ_{EMI} entre 1051.5 y 1057.0 nm para los dos cristales, con mayor y menor $[\text{Nd}]$ respectivamente, que no presentan grandes diferencias.

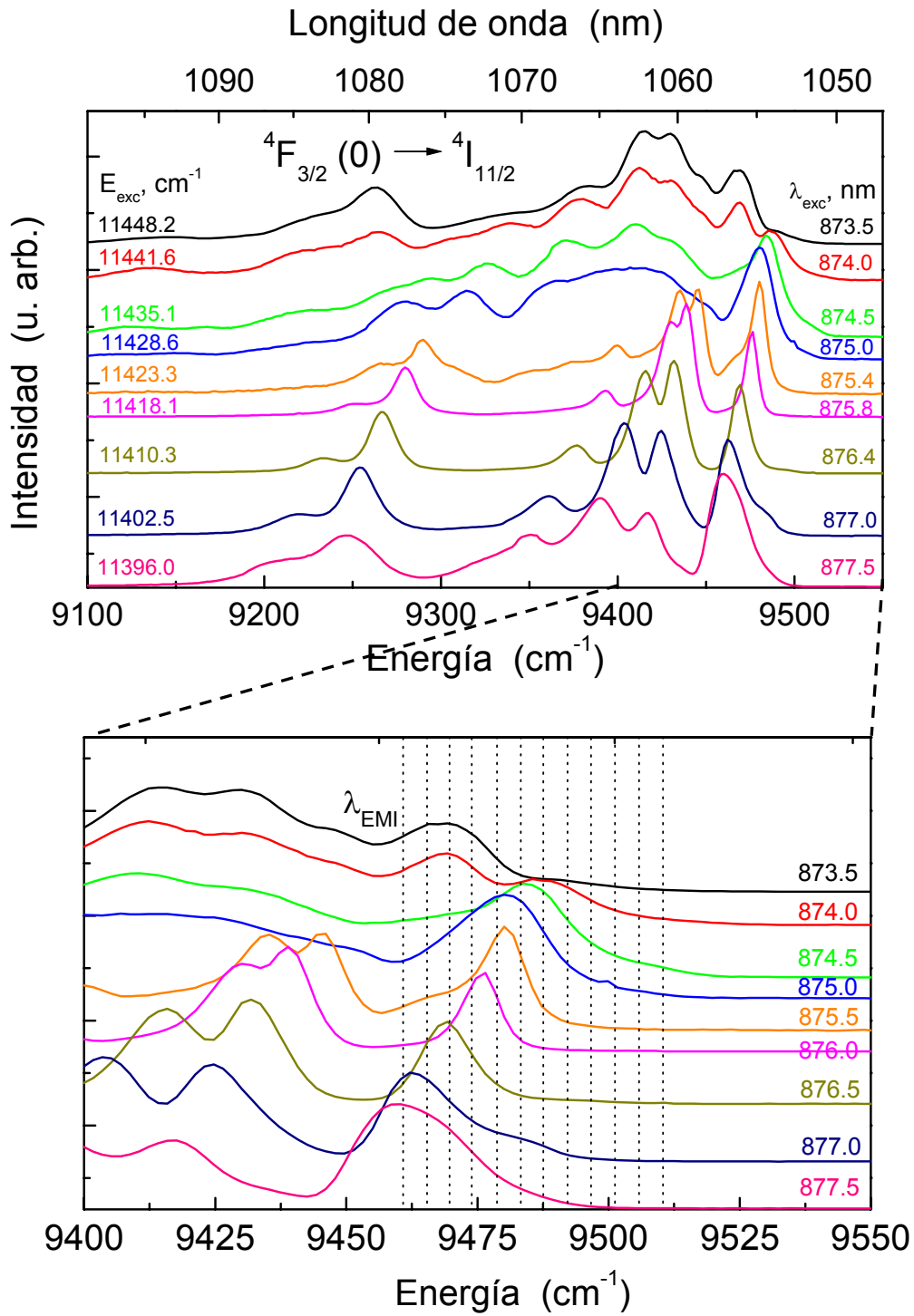


Figura 5.4. Espectros de fotoluminiscencia de Nd^{3+} en $\text{NaLa}(\text{WO}_4)_2$, $T = 6 \text{ K}$. $[\text{Nd}] = 2.0 \times 10^{20} \text{ at} \cdot \text{cm}^{-3}$.

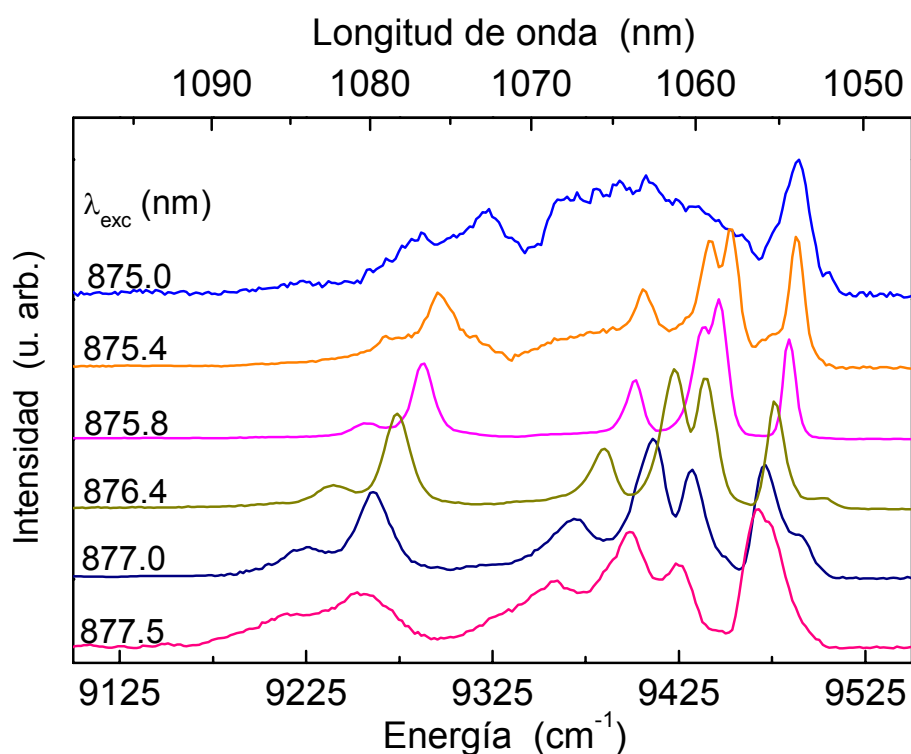


Figura 5.5. Espectros de fotoluminiscencia de Nd^{3+} en $\text{NaLa}(\text{WO}_4)_2$. $T = 6 \text{ K}$. $[\text{Nd}] = 4.0 \times 10^{18} \text{ at}\cdot\text{cm}^{-3}$.

Como se observa en la Figura 5.6, que corresponde a $[\text{Nd}] = 2.0 \times 10^{20} \text{ at}\cdot\text{cm}^{-3}$, para la banda correspondiente al nivel $^4\text{F}_{3/2}(1)$ los espectros de excitación obtenidos presentan comportamientos que podríamos englobar en dos grupos: un primer grupo, constituido por los espectros en tonos azules ($\lambda_{\text{EMI}} = 1054.5$ y 1055.0 nm), donde predomina la banda centrada en $\sim 11480 \text{ cm}^{-1}$, y el segundo grupo, por los espectros naranja y rojo, ($\lambda_{\text{EMI}} = 1056.0$ y 1055.5 nm), en los que sigue observándose la anterior banda, pero en los que además se desarrolla otra más intensa, que está centrada en $\sim 11490 \text{ cm}^{-1}$.

Respecto a la banda $^4\text{F}_{3/2}(0)$, en los espectros en tono azulado, especialmente el correspondiente a $\lambda_{\text{EMI}} = 1055.0 \text{ nm}$, aparece centrada en 11420 cm^{-1} , pero su posición cambia claramente cuando se pasa a los espectros naranja y rojo, apareciendo en ~ 11412

cm^{-1} . Por tanto, los espectros con $\lambda_{\text{EMI}} = 1054.5$ y 1055.0 nm reflejarían mayoritariamente la contribución óptica de uno de los sitios, en la que cabría suponer la influencia de los diferentes entornos derivados del desorden estructural alrededor del mismo, mientras que los correspondientes a $\lambda_{\text{EMI}} = 1055.5$ y 1056.0 nm representarían la contribución del otro sitio.

En la Figura 5.7b se aprecia que el comportamiento de los espectros de excitación del cristal menos concentrado es equivalente al ya descrito, aunque para alguna λ_{EMI} la banda correspondiente a $^4\text{F}_{3/2}(1)$ parece representar de forma más aislada la contribución de uno de los dos tipos de sitios, ya que aparece más estrecha.

Los resultados anteriores, que señalan dos grupos de espectros con características diferenciadas, revelan desdoblamientos ΔE “característicos” para los niveles $^4\text{F}_{3/2}(0)$ y $^4\text{F}_{3/2}(1)$ de Nd^{3+} en $\text{NaLa}(\text{WO}_4)_2$. Para el primer grupo, los espectros azules, $\Delta E = 58 - 64$ cm^{-1} , y como las bandas son más estrechas para el cristal con $[\text{Nd}] = 4.0 \times 10^{18}$ $\text{at} \cdot \text{cm}^{-3}$, y puede suponerse que se debe a la excitación preferente de los centros correspondientes a un sitio cristalográfico, retenemos su desdoblamiento, $\Delta E = 63$ cm^{-1} . En el segundo grupo, los espectros en naranja y rojo, ΔE es mayor, $75-79$ cm^{-1} . La Figura 5.8 muestra la comparación entre los espectros que son casos límite del desdoblamiento, para los dos cristales de Nd^{3+} en $\text{NaLa}(\text{WO}_4)_2$.

Si bien el número centros de Nd^{3+} en el cristal $\text{NaLa}(\text{WO}_4)_2$ no puede concluirse a partir de estas medidas, los resultados sugieren la presencia de dos tipos principales, que corresponderían a los sitios cristalográficos $2b$ y $2d$, que originan desdoblamientos de $^4\text{F}_{3/2}$ diferenciados, y cuyas contribuciones solapadas -aunque bastante menos que lo observado en otras matrices $\text{NaT}(\text{WO}_4)_2$ -^{4,5,6,7,8,9} dan lugar a la estructura observada en las bandas de los espectros de AO y fotoluminiscencia.

⁴ A. Méndez Blas, V. Volkov, C. Cascales and C. Zaldo, *J. Alloys Comp.* **323-324**, 315 (2001).

⁵ A. Méndez-Blas, M. Rico, V. Volkov, C. Cascales, C. Zaldo, C. Coya, A. Kling and L.C. Alves, *J. Phys.: Condens. Matter* **16**, 2139 (2004).

⁶ Antonio Méndez-Blas, “*Espectroscopia óptica de lantánidos en dobles volfratos y molibdatos sin transformación polimórfica*”. Tesis Doctoral, Universidad Autónoma de Madrid, Madrid, 2003.

⁷ M. Rico, V. Volkov, C. Cascales, C. Zaldo, *Chem. Phys.* **279**, 73 (2002).

⁸ M. Rico, A. Méndez-Blas, V. Volkov, M.A. Monge, C. Cascales, A. Kling, M.T. Fernández-Díaz, C. Zaldo, *Opt. Soc. Am. B* **23**, 2066 (2006).

⁹ A. Méndez-Blas, M. Rico, V. Volkov, C. Zaldo, C. Cascales, *Phys. Rev. B* **75**, 174208 (2007).

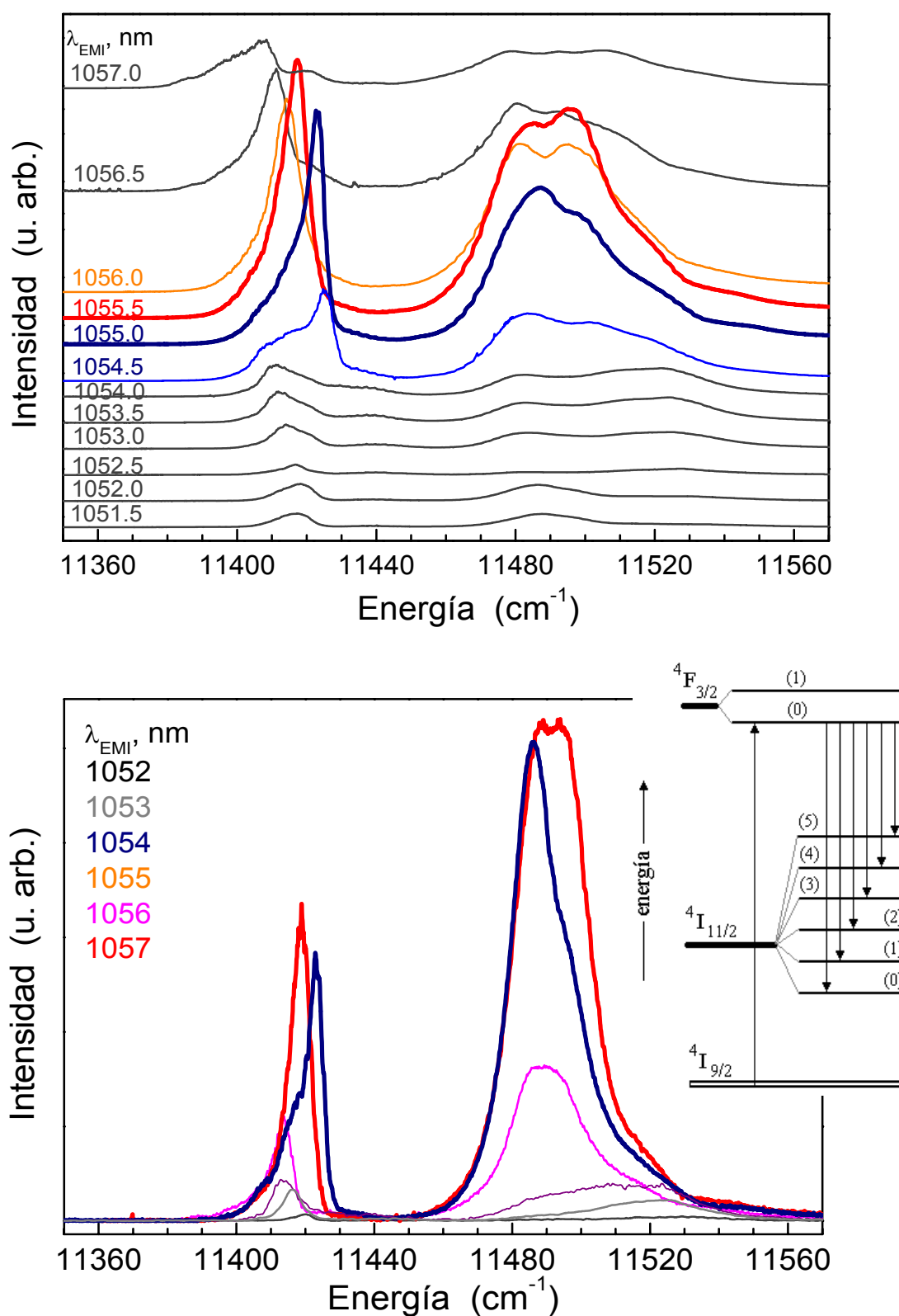


Figura 5.6. Procedimiento de obtención de los espectros de excitación (ilustración a la derecha) a 6 K de Nd^{3+} en $\text{NaLa}(\text{WO}_4)_2$, a) $[\text{Nd}] = 2.0 \times 10^{20} \text{ at} \cdot \text{cm}^{-3}$; b) $[\text{Nd}] = 4.0 \times 10^{18} \text{ at} \cdot \text{cm}^{-3}$.

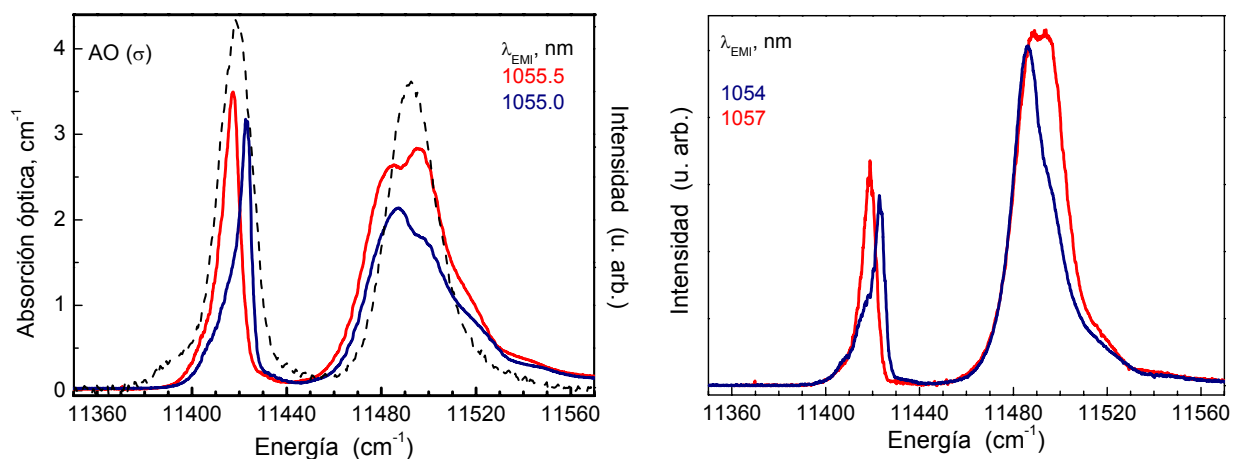


Figura 5.7. Comparación de la resolución de las contribuciones de los dos sitios en los espectros de excitación del multiplete $^4\text{F}_{3/2}$ de Nd^{3+} los cristales de $\text{NaLa}(\text{WO}_4)_2$ estudiados: a) $[\text{Nd}] = 2.0 \times 10^{20} \text{ at}\cdot\text{cm}^{-3}$; b) $[\text{Nd}] = 4.0 \times 10^{18} \text{ at}\cdot\text{cm}^{-3}$.

5.2.2. Espectros de absorción óptica y fotoluminiscencia a 6 K de Nd^{3+} en $\text{NaLa}(\text{WO}_4)_2$

De acuerdo con la simetría S_4 de los sitios de La^{3+} (Nd^{3+}) en $\text{NaLa}(\text{WO}_4)_2$ se han registrado los espectros α , σ y π . En general se observa que los espectros σ y α son idénticos. Para poner de manifiesto tal equivalencia la Figura 5.8 muestra la AO a 6 K en $\sim 450\text{-}490 \text{ nm}$. Por tanto, en lo sucesivo, para simplificar las figuras, sólo se mostrarán los espectros σ (o α) y π .

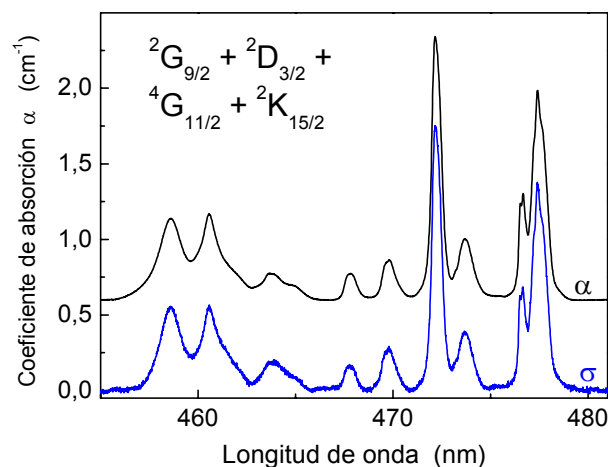


Figura 5.8. Espectros de absorción óptica polarizada σ y α de Nd^{3+} en $\text{NaLa}(\text{WO}_4)_2$ a 6 K. $[\text{Nd}] = 2.0 \times 10^{20} \text{ at}\cdot\text{cm}^{-3}$.

La Figura 5.9 muestra una visión general de la AO desde el estado fundamental $^4\text{I}_{9/2}(0)$ del Nd^{3+} en $\text{NaLa}(\text{WO}_4)_2$. Las medidas se han realizado a 6 K con luz polarizada, en configuraciones σ y π . Estas medidas proporcionan la posición de los niveles Stark desde el multiplete $^4\text{I}_{13/2}$, $\sim 3900 \text{ cm}^{-1}$, hasta el $^2\text{D}_{3/2} \sim 33200 \text{ cm}^{-1}$, prácticamente solapado con el borde de absorción de la matriz.

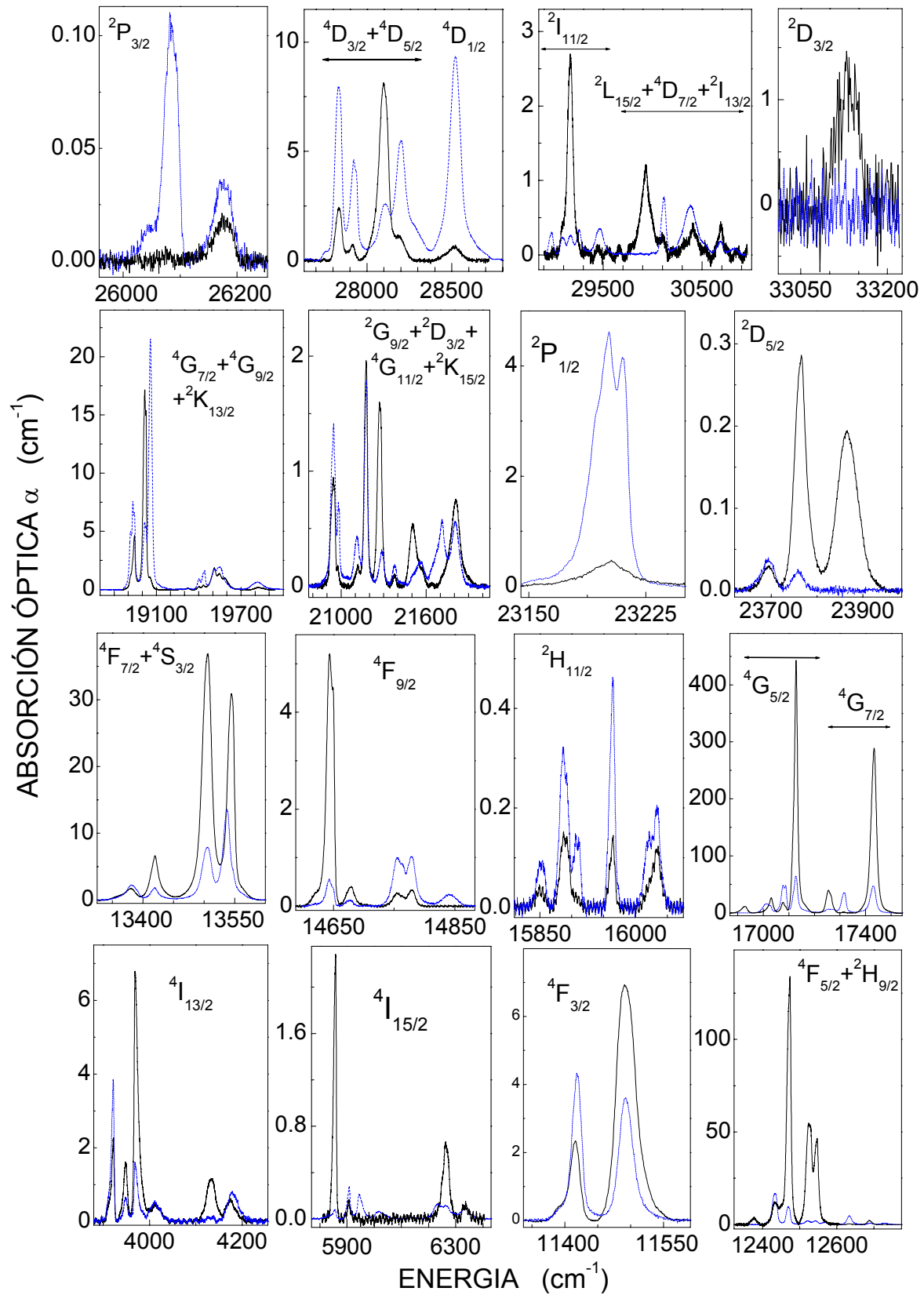


Figura 5.9. Espectros de absorción óptica polarizada a 6 K de Nd^{3+} en $\text{NaLa}(\text{WO}_4)_2$. $[\text{Nd}] = 2.0 \times 10^{20} \text{ at} \cdot \text{cm}^{-3}$. El espectro π se muestra con trazo continuo negro y el σ con trazo discontinuo azul.

Como la transición $^4\text{I}_{9/2}(0) \rightarrow ^2\text{P}_{1/2}$ se observa principalmente en polarización σ , y la RI de $^2\text{P}_{1/2}$ es $\Gamma_{7,8}$, al nivel fundamental debe atribuírsele RI $\Gamma_{7,8}$. Una vez establecida la RI de $^4\text{I}_{9/2}(0)$, la asignación de las demás transiciones en los espectros de AO no debería suponer ninguna dificultad. Sin embargo, cuando se exploran con cuidado estos espectros según las reglas de selección para la simetría S_4 y configuración con número impar de electrones, véase la Tabla 1.3, aparecen algunas inconsistencias. La absorción $^4\text{I}_{9/2}(0) \rightarrow ^4\text{F}_{3/2}$ consistiría en dos bandas, una de ellas visible en σ (nivel con RI $\Gamma_{7,8}$), y la otra en ambos espectros σ y π (nivel con RI $\Gamma_{5,6}$), pero experimentalmente las dos bandas aparecen en ambas polarizaciones.

De forma análoga, las cinco bandas de la transición $^4\text{I}_{9/2}(0) \rightarrow ^4\text{F}_{9/2}$ se verían en el espectro σ , y sólo dos de ellas, las correspondientes a los niveles con representación irreducible $\Gamma_{5,6}$, se observarían también con polarización π . Sin embargo, las medidas experimentales indican que cuatro de estas bandas se ven claramente en el espectro π , aunque con una distribución de intensidades notablemente diferente a la que presenta el espectro σ . Pero el caso más claro de inconsistencia con las reglas de selección de S_4 corresponde al conjunto de las transiciones $^4\text{I}_{9/2}(0) \rightarrow ^4\text{S}_{3/2} + ^4\text{F}_{7/2}$, para las que del total de las seis bandas que podrían observarse, todas visibles en el espectro σ , las tres correspondientes a los niveles con RI $\Gamma_{7,8}$ no se verían en el espectro π , contrariamente a lo que se muestra en la Figura 5.9 donde se observan claramente 4 bandas en el espectro π . Es decir, la sensibilidad con la polarización se manifiesta solamente como diferencia, a veces acusada, otras menos, entre las intensidades con las que se registra una transición dada en cada espectro polarizado.

La consideración de una simetría más baja, la monoclinica C_2 , tal como se dedujo en el estudio de los espectros ópticos de Nd^{3+} y Pr^{3+} en los cristales isoestructurales $\text{NaBi}(\text{WO}_4)_2$, $\text{NaBi}(\text{MoO}_4)_2$ y $\text{LiBi}(\text{MoO}_4)_2$,^{4,5} implica que para Nd^{3+} no existan reglas de selección para las transiciones, sean éstas de naturaleza dipolar eléctrica o dipolar magnética, esto es, los espectros ópticos no presentarían características particulares dependiendo de la polarización de la luz. En este caso todos los niveles de energía tendrían representación irreducible $\Gamma_{3,4}$ y los espectros registrados con luz polarizada α , σ y π , serán espectros x, y y z . Esta hipótesis describe sólo parcialmente el panorama experimental de la Figura 5.9, ya que si bien casi todas las bandas se ven en ambas polarizaciones, su intensidad cambia significativamente. Por ello, vamos a mantener la consideración de que la simetría de los sitios de Nd^{3+} en $\text{NaLa}(\text{WO}_4)_2$ es S_4 .

Las posiciones de los niveles de energía del multiplete fundamental $^4\text{I}_{9/2}$ y del excitado $^4\text{I}_{11/2}$, y sus RI asociadas se han determinado a partir de las medidas de fotoluminiscencia polarizada a 6 K desde el nivel energéticamente inferior del multiplete $^4\text{F}_{3/2}$, $^4\text{F}_{3/2}(0)$, excitando con $\lambda_{\text{EXC}} = 802 \text{ nm}$ los multipletes $^4\text{F}_{5/2} + ^2\text{H}_{9/2}$, veáanse las Figuras 5.3 y 5.10. En el caso del multiplete fundamental $^4\text{I}_{9/2}$ la confirmación de las RI asignadas a sus niveles Stark se hizo recogiendo los espectros de AO a temperatura ambiente correspondientes a $^2\text{P}_{1/2}$, en configuraciones σ , π , y en una intermedia entre estas dos, véase la Figura 5.11. Esta última configuración se consigue girando la muestra 45° de tal forma que el eje cristalográfico c forme un ángulo de 45° con la dirección de \mathbf{E} .

A partir de estas medidas de AO y de FL se han determinado las energías de los 104 niveles que se indican en la Tabla 5.1, y que son los que se utilizarán en el análisis del campo del cristal de Nd^{3+} en $\text{NaLa}(\text{WO}_4)_2$. En este análisis se considerará *un centro óptico promedio*, tal como se hizo para Pr^{3+} ,^{5,6} Nd^{3+} ,^{4,6} Er^{3+} ,^{6,7,8} y Ho^{3+} ,^{6,9} en los cristales $\text{NaBi}(\text{WO}_4)_2$, $\text{NaBi}(\text{MoO}_4)_2$ y $\text{LiBi}(\text{MoO}_4)_2$. Su simetría se mantendrá como S_4 , por las razones que ya se han indicado, como también se hizo para los cristales anteriores con Bi^{3+} , en el caso de los cristales dopados con los lantánidos de menor tamaño, Er^{3+} y Ho^{3+} .

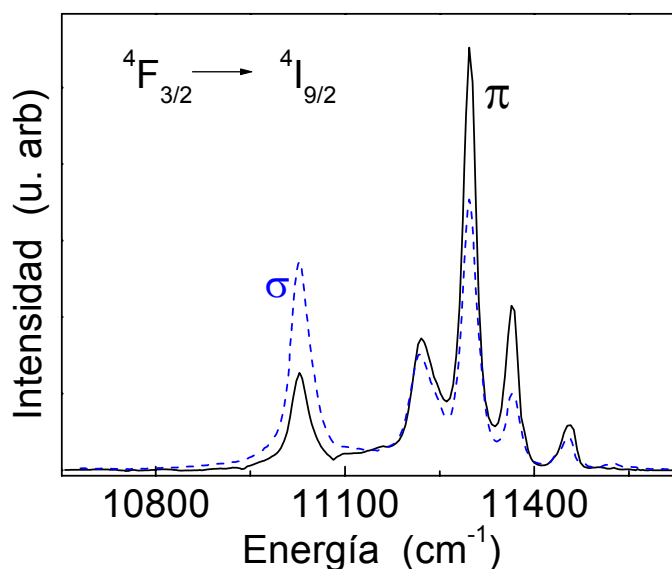


Figura 5.10. Fotoluminiscencia polarizada a 6 K del nivel $^4\text{F}_{3/2}$ de Nd^{3+} en $\text{NaLa}(\text{WO}_4)_2$ al multiplete $^4\text{I}_{9/2}$. La excitación se ha realizado en el multiplete $^4\text{F}_{5/2} + ^2\text{H}_{9/2}$ con $\lambda_{\text{ex}} = 802 \text{ nm}$. $[\text{Nd}] = 2.0 \times 10^{20} \text{ at}\cdot\text{cm}^{-3}$.

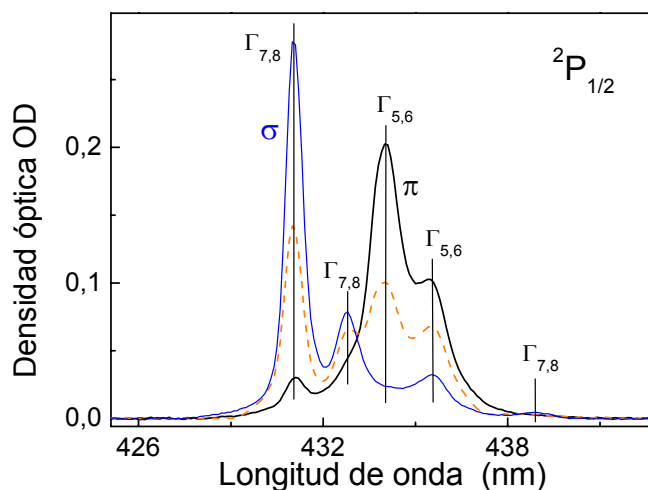


Figura 5.11. Espectros de absorción óptica polarizada a temperatura ambiente del multiplete $^2P_{1/2}$ de Nd^{3+} en $\text{NaLa}(\text{WO}_4)_2$. Se muestra con línea negra la polarización π , en azul σ y en línea discontinua naranja la polarización intermedia.

5.3. Análisis del efecto del campo del cristal de Nd^{3+} en $\text{NaLa}(\text{WO}_4)_2$

5.3.1. Parametrización fenomenológica de las interacciones del ion libre y del campo del cristal para un centro óptico promedio de Nd^{3+} en $\text{NaLa}(\text{WO}_4)_2$

Llegados a este punto se dispone de la información relativa a una secuencia muy amplia de niveles de energía determinados experimentalmente a partir de datos de AO y FL registrados a 6 K, que corresponden a un centro *promedio* de Nd^{3+} en $\text{NaLa}(\text{WO}_4)_2$, y de datos que conciernen tanto a la posible contribución de los dos sitios *2b* y *2d* de Nd^{3+} en la anchura de las bandas espectroscópicas, como a la magnitud del desdoblamiento que el campo del cristal en cada uno de esos sitios produciría en el multiplete $^4F_{3/2}$. El objetivo que se plantea en esta Sección es la obtención de un conjunto fiable de parámetros del ion libre (pp.IL) y del campo del cristal pp.CC, que reproduzca adecuadamente la secuencia de niveles de energía experimentales. Adicionalmente, los pp.IL así determinados se emplearán en la evaluación posterior de la contribución individual de cada uno de los sitios de Nd^{3+} en el ancho espectral, que se desarrollará en la siguiente Sección.

El hamiltoniano total de la configuración $4f^3$ de Nd^{3+} en $\text{NaLa}(\text{WO}_4)_2$ incluye 20 parámetros del ion libre (pp.IL) y 6 parámetros del campo del cristal (pp.CC), véanse las Ec. 1.5 y 1.16. El procedimiento de ajuste supone la selección de un conjunto inicial adecuado de magnitudes para todos esos parámetros. Nótese que a diferencia de la configuración $4f^{13}$ de Yb^{3+} , el número de coeficientes para las interacciones del ion libre que hay que introducir en el cálculo de los niveles de energía de Nd^{3+} es muy elevado.

Como pp.IL de partida la elección ha sido utilizar los obtenidos previamente para Nd^{3+} en el cristal isoestructural $\text{NaBi}(\text{WO}_4)_2$.⁴ El conjunto inicial de pp.CC se calcula con el modelo semi-empírico SOM^{2,3} a partir de los datos cristalográficos de $\text{NaLa}(\text{WO}_4)_2$, véase la Tabla 3.5. Las dos colecciones independientes obtenidas de pp.CC, una para cada tipo de sitio, presentan valores relativamente próximos, y por tanto el valor medio de cada parámetro es el que inicialmente se utiliza en el ajuste con el *centro promedio* en simetría S_4 . El procedimiento correcto para la simulación del diagrama de niveles de energía supone el tratamiento simultáneo de los efectos del ion libre y del campo del cristal –que evita los ajustes arbitrarios del baricentro de los multipletes–¹⁰, y la utilización de la base completa de funciones de onda de toda la configuración $4f^3$. El cálculo se ha realizado con el programa IMAGE.¹¹

En el proceso de ajuste los 191 niveles de la configuración de Nd^{3+} se distribuyen en dos submatrices, cada una de ellas asociada a una de las dos posibles RI, esto es, al número cuántico del cristal, y estas submatrices se diagonalizan por separado. La combinación de una base suficientemente amplia de datos experimentales –la constituida por el conjunto de todos los niveles de energía que se observan con propiedades de polarización específicas–, y el número razonable de pp.CC impuesto por la simetría S_4 , asegura cálculos racionales de las interacciones del ión libre y del campo del cristal.

Durante el ajuste algunos de los parámetros del ion libre se mantienen fijos, con valores característicos.¹² Por ejemplo γ , ya que los niveles en los que su efecto tiene realmente importancia, los $^2F(2)$, no se han observado experimentalmente. Por los mismos motivos tampoco T^2 y T^8 pueden dejarse variar libremente, y los M^k y P^k se restringen en relaciones determinadas.¹²

En los cálculos se excluyeron inicialmente los seis niveles de energía observados $^2H_{11/2}$. El desdoblamiento de este multiplete no suele reproducirse adecuadamente con el modelo clásico del campo del cristal de un electrón.^{13,14} Se sabe que este fenómeno es más pronunciado cuanto más fuertes son los parámetros del campo del cristal de orden

¹⁰ E. Cavalli, E. Zannoni, C. Muchinno, V. Carozo, A. Toncelli, M. Tonelli, M. Bettinelli. *J. Opt. Soc. Am. B* **16**, 1958 (1999).

¹¹ P. Porcher, *Fortran routine IMAGE for the simulation of d^N and f^N configurations involving real and complex crystal field parameters*, 1989, Paris.

¹² W.T. Carnall, G.L. Goodman, K. Rajnak, R.S. Rana, *J. Chem. Phys.* **90**, 3443 (1989).

¹³ D. Garcia, M. Faucher, *Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths Crystal field in non-metallic (rare earth) Compounds* vol 21, p 263 y ref. Ed. K. A. Gschneidner Jr., L. Eyring, North Holland, Amsterdam (1995).

¹⁴ M. Faucher, D. Garcia, E. Antic-Fidancev, M. Lemaitre-Blaise, *J. Phys. Chem. Solids* **50**, 227 (1989).

cuatro con relación a los de orden dos y seis.^{15,16} El *mixing* no desdeñable con niveles de la configuración excitada $4f^25d^1$ debería incluirse en los cálculos del campo del cristal para mejorar la reproducción de esos niveles, a través de los pp.CC impares y/o transferencia de carga, y con modelos del campo del cristal de espín y orbitalmente correlacionados.^{17,18} Pero ya que no hay una evidencia clara en simulaciones previas¹⁹ de que la inclusión de un campo del cristal de dos electrones conduzca a una mejora en la reproducción de los datos experimentales, y dejando de lado la idea de encontrar una razón física para este fenómeno, se ha realizado una manipulación empírica que parece tener éxito en este cálculo.^{11,15} La división del elemento de matriz reducida $\langle {}^2H_{11/2} | U^4 | {}^2H_{11/2} \rangle$ por 4 mejora mucho la simulación del desdoblamiento del multiplete ${}^2H(2)_{11/2}$ de Nd^{3+} en $\text{NaLa}(\text{WO}_4)_2$, sin alterar prácticamente las magnitudes de los pp.CC con respecto al ajuste anterior, reduciendo el valor de σ .

Los resultados del ajuste entre niveles de energía observados y calculados para un centro óptico *promedio* con simetría S_4 aparecen en la Tabla 5.1, las secuencias de niveles de energía, y en la Tabla 5.2, los coeficientes fenomenológicos de las interacciones del ion libre y del campo del cristal.

La secuencia de niveles de energía de Nd^{3+} observados en los experimentos de AO y FL resulta muy bien reproducida. En ningún caso se observan discrepancias individualmente importantes entre niveles observados y calculados. Además estos resultados deben considerarse en el contexto de los que se obtuvieron previamente en cristales isoestructurales de dobles volfratos y molibdatos dopados con lantánidos trivalentes^{20,21,22,23} La coherencia entre ellos es lo que asegura la consistencia y da valor a este análisis. Por otro lado, este análisis sirve para despejar las incertidumbres que surgen en relación a la naturaleza de algunas transiciones en los espectros polarizados.

¹⁵ M. Faucher, D. Garcia, J. Derouet, P. Caro, *J. Phys. France* **50**, 219 (1989).

¹⁶ M. Faucher, D. Garcia, P. Porcher. C. R. Acad. Sci. Paris II-308, 603 (1989).

¹⁷ D.J. Newman, G.G. Siu, W.Y.P. Fung, *J. Phys. C: Solid State* **15**, 3113 (1982).

¹⁸ B.R. Judd. *Phys. Rev. Lett.* **34**, 242 (1977).

¹⁹ C. Cascales, C. Zaldo, U. Caldiño, J. García Solé, Z.D. Luo, *J. Phys.: Condens. Matter* **13**, 8071 (2001).

²⁰ M. Rico, A. Méndez-Blas, V. Volkov, M. A. Monge, C. Cascales, A. Kling, M. T. Fernández-Díaz and C. Zaldo, *J. Opt. Soc. Am. B* **23**, 10, 2066 (2006).

²¹ C. Cascales M. D. Serrano, F. Esteban-Betegon, C. Zaldo, R. Peters, J. Johannsen, M. Mond, K. Peterman, G. Huber, L. Ackermann, D. Rytz, C. Dupré, M. Rico, U. Griebner, V. Petrov, *Phys. Rev. B*, **17**, 174114 (2006).

²² M. Rico, U. Griebner, V. Petrov, P. Ortega, H. Xiumei, C. Cascales and C. Zaldo, *J. Opt. Soc. Am. B* **23**, 6, 1083 (2006).

²³ A. García Cortés, X. Han, J.M. Cano Torres, C. Cascales, C. Zaldo, X. Mateos, V. Petrov and F.J. Valle, *J. Appl. Phys.* **101**, 063110 (2007). Virtual Journal of Ultrafast Science, 6(4), 2007.

Tabla 5.1. Niveles de energía observados (E_o) y calculados (E_c) (cm^{-1}) en simetría S_4 de Nd^{3+} en el cristal $\text{NaLa}(\text{WO}_4)_2$. \parallel y RI indican el carácter de la polarización de la AO, y RI de la transición, respectivamente. ΔE_o es la anchura (FWMH) de la banda de AO a 6 K

$2S+1L_J$	\parallel	IR	$E_o(\Delta E_o)$	E_c	$2S+1L_J$	IR	E_o	E_c	$2S+1L_J$	\parallel	IR	E_o	E_c		
$4I_{9/2}$		$\Gamma_{7,8}$	0	7	$4G_{5/2}$	$\sigma\pi$	$\Gamma_{5,6}$	17012	17029	$4D_{5/2}$	$\sigma\pi$	$\Gamma_{5,6}$	28098 (63)	28100	
		$\Gamma_{7,8}$	90	112		σ	$\Gamma_{7,8}$	17078 (23)	17070		$\sigma\pi$	$\Gamma_{5,6}$	28197 (71)	28197	
		$\Gamma_{5,6}$	157	160		$\sigma\pi$	$\Gamma_{5,6}$	17128 (14)	17138			$\Gamma_{7,8}$	-	28280	
		$\Gamma_{5,6}$	234	243	$4G_{7/2}$ (* $2G_{7/2}$)	σ	$\Gamma_{7,8}$	17255 (26)	17247	$4D_{1/2}$	σ	$\Gamma_{7,8}$	28520 (74)	28546	
		$\Gamma_{7,8}$	426	437		$\sigma\pi$	$\Gamma_{5,6}$	17274	17252			$\Gamma_{7,8}$	-	28995	
$4I_{11/2}$		$\Gamma_{7,8}$	1979	1962	σ	$\Gamma_{7,8}$	17316 (20)	17316	$2I_{11/2}$	$\sigma\pi$	$\Gamma_{5,6}$	28976 (51)	28995		
		$\Gamma_{7,8}$	2017	2004	$\sigma\pi$	$\Gamma_{5,6}$	17430 (25)	17440			$\Gamma_{7,8}$	-	29102		
		$\Gamma_{5,6}$	2036	2005						$\sigma\pi$	$\Gamma_{5,6}$	29170 (64)	29176		
		$\Gamma_{5,6}$	2072	2049	$2G_{7/2}$ (* $4G_{7/2}$)	σ	$\Gamma_{7,8}$	18917	18908	σ	$\Gamma_{7,8}$	29258	29266		
		$\Gamma_{5,6}$	2183	2167		$\sigma\pi$	$\Gamma_{5,6}$	18932 (20)	18935	σ	$\Gamma_{7,8}$	29465 (93)	29452		
		$\Gamma_{7,8}$	2217	2197		$\sigma\pi$	$\Gamma_{5,6}$	19017 (26)	19034		$\Gamma_{5,6}$	-	29456		
$4I_{13/2}$	σ	$\Gamma_{7,8}$	3922 (7)	3947	$4G_{9/2}\&$ $2K_{13/2}$	σ	$\Gamma_{7,8}$	19324	19340	$2L_{15/2}$		$\Gamma_{7,8}$	-	29853	
	$\sigma\pi$	$\Gamma_{5,6}$	3948 (10)	3921		$\sigma\pi$	$\Gamma_{5,6}$	19404	19398		$\sigma\pi$	$\Gamma_{5,6}$	29931 (96)	29940	
	$\sigma\pi$	$\Gamma_{5,6}$	3969 (10)	3971		σ	$\Gamma_{7,8}$	19434 (27)	19437		$2L_{15/2}$	$\Gamma_{5,6}$	-	30032	
	σ	$\Gamma_{7,8}$	4012 (24)	4002			$\Gamma_{5,6}$	-	19508	$4D_{7/2}$	σ	$\Gamma_{7,8}$	-	30065	
	$\sigma\pi$	$\Gamma_{5,6}$	4133 (22)	4133		$\sigma\pi$	$\Gamma_{5,6}$	19511	19516		$2L_{15/2}$	$\Gamma_{7,8}$	30114 (54)	30106	
	$\sigma\pi$	$\Gamma_{5,6}$	4174 (23)	4177			$\Gamma_{7,8}$	-	19518		$2L_{15/2}$	$\Gamma_{7,8}$	-	30166	
	σ	$\Gamma_{7,8}$	4177 (26)	4180		σ	$\Gamma_{7,8}$	19537	19538	$2L_{15/2}$	$\Gamma_{5,6}$	-	30180		
	$4I_{15/2}$	$\sigma\pi$	$\Gamma_{5,6}$	5857 (12)		5866	$\sigma\pi$	$\Gamma_{5,6}$	19549	19564	$4D_{7/2}$	$\Gamma_{5,6}$	-	30251	
		$\sigma\pi$	$\Gamma_{5,6}$	5907 (12)		5916	$\sigma\pi$	$\Gamma_{5,6}$	19585	19575		$4D_{7/2}$	$\Gamma_{7,8}$	-	30333
		σ	$\Gamma_{7,8}$	5945 (20)		5962		$\Gamma_{7,8}$	-	19587		$2L_{15/2}$	σ	$\Gamma_{7,8}$	-
σ		$\Gamma_{7,8}$	6016 (38)	6020		σ	$\Gamma_{7,8}$	19817 (87)	19820	$2L_{15/2}$	$\Gamma_{5,6}$		30381(145)	30390	
σ		$\Gamma_{7,8}$	6232	6247	$\sigma\pi$	$\Gamma_{5,6}$	19824 (73)	19829	$2L_{15/2}$	$\sigma\pi$	$\Gamma_{5,6}$		30405	30401	
$\sigma\pi$		$\Gamma_{5,6}$	6263 (29)	6268	$2G_{9/2}$		$\Gamma_{5,6}$	-	20929	$2I_{13/2}$		$\Gamma_{7,8}$	-	30527	
σ		$\Gamma_{7,8}$	-	6305		σ	$\Gamma_{7,8}$	20986 (36)	20986			$\Gamma_{5,6}$	-	30534	
$\sigma\pi$		$\Gamma_{5,6}$	6334 (28)	6338		$\sigma\pi$	$\Gamma_{5,6}$	20975	20977			$\Gamma_{7,8}$	-	30660	
$4F_{3/2}$		σ	$\Gamma_{7,8}$	11418 (18)		11412		$\Gamma_{7,8}$	-	20987	$\sigma\pi$	σ	$\Gamma_{5,6}$	30689 (63)	30683
		$\sigma\pi$	$\Gamma_{5,6}$	11491 (34)		11475	σ	$\Gamma_{7,8}$	21111 (36)	21084		σ	$\Gamma_{7,8}$	30830	30814
												$\Gamma_{5,6}$	-	30818	
$4F_{5/2}\&$ $2H_{9/2}$	σ	$\Gamma_{7,8}$	12434 (15)	12417	$2D_{3/2}$	σ	$\Gamma_{7,8}$	-	21127	$2L_{17/2}$		$\Gamma_{7,8}$	-	31313	
	$\sigma\pi$	$\Gamma_{5,6}$	12469 (12)	12461		$\sigma\pi$	$\Gamma_{5,6}$	21176 (25)	21148			$\Gamma_{7,8}$	-	31427	
	$\sigma\pi$	$\Gamma_{5,6}$	12525	12537	$4G_{11/2}$ $2K_{15/2}$		$\Gamma_{5,6}$	-	21273			$\Gamma_{5,6}$	-	31515	
	$\sigma\pi$	$\Gamma_{5,6}$	12546	12553		$\sigma\pi$	$\Gamma_{5,6}$	21271 (35)	21273		$\Gamma_{5,6}$	-	31597		
	σ	$\Gamma_{7,8}$	12564	12572		σ	$\Gamma_{7,8}$	21288 (40)	21284		$\Gamma_{7,8}$	-	31648		
	σ	$\Gamma_{7,8}$	12634 (15)	12651		$\sigma\pi$	$\Gamma_{5,6}$	21378 (35)	21387		$\Gamma_{7,8}$	-	31709		
	$\sigma\pi$	$\Gamma_{5,6}$	12688 (15)	12681		$\sigma\pi$	$\Gamma_{5,6}$	21505 (58)	21486		$\Gamma_{5,6}$	-	31716		
	σ	$\Gamma_{7,8}$	12729 (22)	12743		$2K_{15/2}$	$\Gamma_{7,8}$	-	21529		$\Gamma_{7,8}$	-	31856		
	$4F_{7/2}$					$4G_{11/2}$	σ	$\Gamma_{7,8}$	21563 (70)	21557		$\Gamma_{5,6}$	-	31863	
σ		$\Gamma_{7,8}$	13381 (20)	13389	$2K_{15/2}$	$\Gamma_{5,6}$	-	21562	$2H_{19/2}$		$\Gamma_{7,8}$	-	32620		
$\sigma\pi$		$\Gamma_{5,6}$	13419 (14)	13425	$4G_{11/2}$	$\Gamma_{7,8}$	-	21581			$\Gamma_{7,8}$	-	32705		
$4F_{7/2}$	$\sigma\pi$	$\Gamma_{5,6}$	13505 (18)	13523	$2K_{15/2}$	$\Gamma_{7,8}$	-	21630			$\Gamma_{5,6}$	-	32711		
	σ	$\Gamma_{7,8}$	13537 (14)	13534	$2K_{15/2}$	$\Gamma_{5,6}$	-	21634		$\Gamma_{5,6}$	-	32776			
	σ	$\Gamma_{7,8}$	-	13548	$4G_{11/2}$	σ	$\Gamma_{7,8}$	21712 (69)	21682		$\Gamma_{5,6}$	-	32803		
$4F_{9/2}$	$\sigma\pi$	$\Gamma_{5,6}$	13544 (13)	13549	$4G_{11/2}$	$\Gamma_{5,6}$	-	21697		$\Gamma_{7,8}$	-	32803			
					$2K_{15/2}$	σ	$\Gamma_{5,6}$	21810 (76)	21809	$2D_{3/2}$	$\sigma\pi$	$\Gamma_{5,6}$	33135 (46)	33142	
	$\sigma\pi$	$\Gamma_{5,6}$	14644 (14)	14637	$2K_{15/2}$	$\Gamma_{7,8}$	-	21816	σ		$\Gamma_{7,8}$	-	33236		
	σ	$\Gamma_{7,8}$	14679 (16)	14669											
	σ	$\Gamma_{7,8}$	14755	14771	$2P_{1/2}$	σ	$\Gamma_{7,8}$	23201 (25)	23205						
$\sigma\pi$	$\Gamma_{5,6}$	14778	14777												
σ	$\Gamma_{7,8}$	14842 (28)	14851												
$2H_{11/2}$					$2D_{5/2}$	σ	$\Gamma_{7,8}$	23693 (34)	23710	$2P_{3/2}$	σ	$\Gamma_{7,8}$	26084 (28)	26094	
	σ	$\Gamma_{7,8}$	15850 (16)	15851		$\sigma\pi$	$\Gamma_{5,6}$	23765 (29)	23766		$\sigma\pi$	$\Gamma_{5,6}$	26176 (38)	26171	
	$\sigma\pi$	$\Gamma_{5,6}$	15887 (17)	15889		$\sigma\pi$	$\Gamma_{5,6}$	23866 (53)	23861						
	σ	$\Gamma_{7,8}$	15907	15911											
	$\sigma\pi$	$\Gamma_{5,6}$	15965 (10)	15957											
	σ	$\Gamma_{7,8}$	16022	16010	$4D_{3/2}$	σ	$\Gamma_{5,6}$	27833 (47)	27802						
	$\sigma\pi$	$\Gamma_{5,6}$	16034 (17)	16037		σ	$\Gamma_{7,8}$	27923 (46)	27917						

Tabla 5.2. Parámetros fenomenológicos del ion libre y del campo del cristal en simetría S_4 para un centro promedio de Nd^{3+} en $\text{NaLa}(\text{WO}_4)_2$, (cm^{-1}). En cursiva se indican los parámetros del campo del cristal simulados con el modelo SOM para Nd^{3+} en los sitios $2b$ y $2d$ del cristal. Los valores entre paréntesis son las desviaciones *standard* estimadas en el parámetro que se indica. Las magnitudes entre corchetes no se variaron en el proceso de ajuste.

	AJUSTE	2b-SOM	2d-SOM
E^0	23516 (1)		
E^1	4766.3 (7)		
E^2	23.17 (1)		
E^3	482.09 (7)		
α	21.74 (3)		
β	-650 (3)		
γ	[1500]		
ζ	879.8 (6)		
M^0, a	1.62 (6)		
P^2, b	182 (12)		
T^2	[340]		
T^3	42 (2)		
T^4	66 (2)		
T^6	-295 (5)		
T^7	341 (5)		
T^8	[335]		
B_0^2	517 (11)	620	493
B_0^4	-888(29)	-707	-691
B_4^4	1017 (17)	± 713	± 719
B_0^6	-109 (29)	-272	-201
B_4^6	741 (20)	± 783	± 761
S_4^6	315 (38)	± 221	± 219
L	104		
d_m	12.7		
σ^c	14.0		
Residuo	16731.3		

^a M^0 , M^2 , M^4 se construyeron en proporciones $M^2 = 0.5625 M^0$, $M^4 = 0.3125 M^0$.

^b P^2 , P^4 , P^6 se construyeron en proporciones $P^4 = 0.75 P^2$, $P^6 = 0.50 P^2$.

^c $\sigma = \left[\sum (\Delta_i)^2 / (N - p) \right]^{1/2}$, $\Delta = E_o - E_c$, N número de niveles, p número de parámetros.

5.3.2. Evaluación de la contribución de los sitios $2b$ y $2d$ de Nd^{3+} en la anchura de las bandas de los espectros ópticos

Para interpretar los espectros de AO (esto es, la estructura con dos máximos principales observada en la banda correspondiente a algunas transiciones, como la comentada de $^2\text{P}_{1/2}$, que no es la única en la que se aprecia este hecho tal como puede verse ampliando la Figura 5.9), y de excitación selectiva de la fotoluminiscencia, y poder evaluar la contribución de los dos sitios cristalográficos $2b$ y $2d$ en las bandas de los espectros ópticos de Nd^{3+} en $\text{NaLa}(\text{WO}_4)_2$, se van a contrastar los resultados obtenidos con esos espectros con los derivados de la simulación semi-empírica del campo del cristal para cada uno de los dos sitios por separado. El procedimiento seguido se indica en el esquema de la Figura 5.12.

Ya que $\text{SOM}^{2,3}$ permite la estimación de los pp.CC a partir de las posiciones cristalográficas de Nd^{3+} y de los poliedros de coordinación NdO_8 , se calcularán dos conjuntos diferentes de dichos parámetros dependiendo de las coordenadas atómicas y distancias de enlace Nd-O en cada uno de los sitios $2b$ y $2d$. El juego de pp.IL que se optimizó en el ajuste fenomenológico, y los valores de los 6 pp.CC *simulados* correspondientes a la simetría S_4 , todos ellos recogidos en la Tabla 5.2, introducidos independientemente para cada sitio, proporcionan dos colecciones diferentes de niveles Stark de Nd^{3+} . El cálculo de los niveles de energía se hizo con el programa IMAGE.¹¹ Las secuencias de niveles Stark así obtenidas para Nd^{3+} en los sitios $2b$ y $2d$ aparecen en la Tabla 5.3. Para visualizar mejor las diferencias en energía entre niveles Stark correspondientes, ambas colecciones tienen como referencia $^4\text{I}_{9/2}(0) = 0 \text{ cm}^{-1}$.

Las diferencias de energía entre los niveles calculados equivalentes para ambos sitios se asimilarán a la diferencia de energía entre los máximos observados, cuando estos se resuelven, en la banda correspondiente en los espectros de excitación. Además, se podrán contrastar los desdoblamientos de multipletes experimentales con los correspondientes calculados.

En el caso del multiplete $^4\text{F}_{3/2}$, los resultados de SOM indican que mientras que el centro responsable del mayor desdoblamiento es el sitio $2b$, $\Delta E_{2b\text{-SOM}} = 79 \text{ cm}^{-1}$, $2d$ produciría un desdoblamiento más reducido, $\Delta E_{2d\text{-SOM}} = 63 \text{ cm}^{-1}$, véase la Tabla 5.3. De esta forma, en los espectros de excitación de la Figura 5.8 se pueden asimilar los máximos que aparecen a menor energía, en $\sim 11418 \text{ cm}^{-1}$, a la contribución de $^4\text{F}_{3/2}(0)$ del sitio con

campo del cristal más intenso, $2b$, y los que aparecen en $\sim 11423 \text{ cm}^{-1}$ a la contribución de ${}^4\text{F}_{3/2}(0)-2d$. Teniendo en cuenta que cuando aparece un máximo resuelto próximo a esta última energía la banda correspondiente a ${}^4\text{F}_{3/2}(1)$ tiene un máximo en $\sim 11486 \text{ cm}^{-1}$, puede establecerse que el desdoblamiento $\Delta E_{\text{EXP}} = 63 \text{ cm}^{-1}$ en ${}^4\text{F}_{3/2}$ proviene de la contribución de Nd^{3+} en el sitio $2d$, que es equivalente al ΔE_{2d} predicho por SOM. De forma análoga, el segundo máximo que aparece en 11494 cm^{-1} en la banda de ${}^4\text{F}_{3/2}(1)$ (que no se llega a observar completamente aislado) lo hace asociado al de 11418 cm^{-1} en ${}^4\text{F}_{3/2}(0)$, y el desdoblamiento $\Delta E_{\text{EXP}} = 76 \text{ cm}^{-1}$ resulta, asimismo, muy semejante a $\Delta E_{2b-\text{SOM}} = 79 \text{ cm}^{-1}$, esto es, provendrá de la contribución del campo del cristal de Nd^{3+} en el sitio $2b$. La Figura 5.13c presenta un diagrama del desdoblamiento de ${}^4\text{F}_{3/2}$ según este modelo.

Como el cálculo de los niveles Stark se ha realizado con los parámetros del ión libre obtenidos en el ajuste del centro promedio de Nd^{3+} , y las energías en cada secuencia se han desplazado para que tengan como referencia a ${}^4\text{I}_{9/2}(0) = 0 \text{ cm}^{-1}$ (para mejor visualizar la diferencia ΔE entre niveles correspondientes), los baricentros de los multipletes calculados y experimentales resultan obviamente desplazados entre sí. Si en el caso del doblete ${}^4\text{F}_{3/2}$ para el que se han resuelto experimentalmente las contribuciones de $2b$ y $2d$ se ajustan los baricentros calculados con los experimentales, se ve con claridad que el modelo propuesto reproduce perfectamente el desdoblamiento observado. Por otro lado, en la Tabla 5.3 puede verse que la diferencia en energía entre los niveles calculados ${}^2\text{P}_{1/2}-2b$ y ${}^2\text{P}_{1/2}-2d$ es de 9 cm^{-1} , análoga a la separación entre los máximos principales correspondientes a la transición ${}^4\text{I}_{9/2}(0) \rightarrow {}^2\text{P}_{1/2}$ observada en el espectro de AO a 6 K. Las Figuras 5.13c y 5.14 recogen el esquema propuesto para la evaluación de la contribución de $2b$ y $2d$ en el desdoblamiento de ${}^4\text{F}_{3/2}$.

El cálculo mediante SOM del efecto del campo del cristal en los sitios $2b$ y $2d$ de Nd^{3+} en $\text{NaLa}(\text{WO}_4)_2$ valida, por tanto, la interpretación inicial de las contribuciones solapadas que se observan tanto en los espectros de AO como en los de excitación de la fotoluminiscencia a 6 K. A este respecto, hay una diferencia muy notable con la situación que se observó anteriormente para Nd^{3+} en la matriz isoestructural $\text{NaBi}(\text{WO}_4)_2$.^{6,24} En este último cristal, la evidencia de la existencia de ambos sitios de Nd^{3+} sólo se puso de

²⁴ C. Cascales, A. Méndez Blas, M. Rico, V. Volkov and C. Zaldo, *Opt. Mater.* **27**, 1672 (2005).

manifiesto en los espectros de excitación de la luminiscencia a través de la diferencia observada para los “desdoblamientos límite de $^4\text{F}_{3/2}$ ”, pero no pudo separarse la contribución individual de los sitios $2b$ y $2d$ dentro las bandas espectrales, incluso en un cristal donde la $[\text{Nd}]$ es más de cuatro veces inferior. la Figura 5.13a-d se compara el comportamiento de los niveles de energía $^2\text{P}_{1/2}$ y $^4\text{F}_{3/2}$ en los espectros de AO a 6 K de Nd^{3+} en ambos cristales, $\text{NaLa}(\text{WO}_4)_2$ y $\text{NaBi}(\text{WO}_4)_2$.

Sin embargo, la participación exclusiva de estos dos únicos centros ópticos de Nd^{3+} es inconsistente con las características de la polarización observadas en los espectros de absorción óptica, tal como se ha descrito anteriormente. Por otro lado, las bandas de los espectros de excitación en ningún caso son las de centros ópticos aislados, y la anchura con la que se observan para algunas λ_{EMI} es una indicación clara de que se debe considerar adicionalmente la coexistencia de una variedad de *entornos locales* para Nd^{3+} , que siendo cristalográficamente equivalentes suponen diferentes distribuciones de Na^+ y La^{3+} en la segunda esfera de coordinación, tanto alrededor de $2b$ como de $2d$. Si se compara la resolución en el espectro de excitación a 6 K de $^4\text{F}_{3/2}$ de Nd^{3+} en los dos cristales estudiados, tal como aparece en la Figura 5.7, puede observarse que ésta es peor, ya que las bandas están más ensanchadas, para el cristal más concentrado en Nd^{3+} .

La estimación de la contribución de los posibles entornos supone introducir en el cálculo semi-empírico las posiciones cristalográficas y distancias de los cationes en esta segunda esfera de coordinación. Bajo esta consideración los resultados acerca del ensanchamiento inhomogéneo de las bandas de Nd^{3+} en $\text{NaLa}(\text{WO}_4)_2$ que se obtienen con el algoritmo SOMPLUS se discutirán en el Capítulo 9.

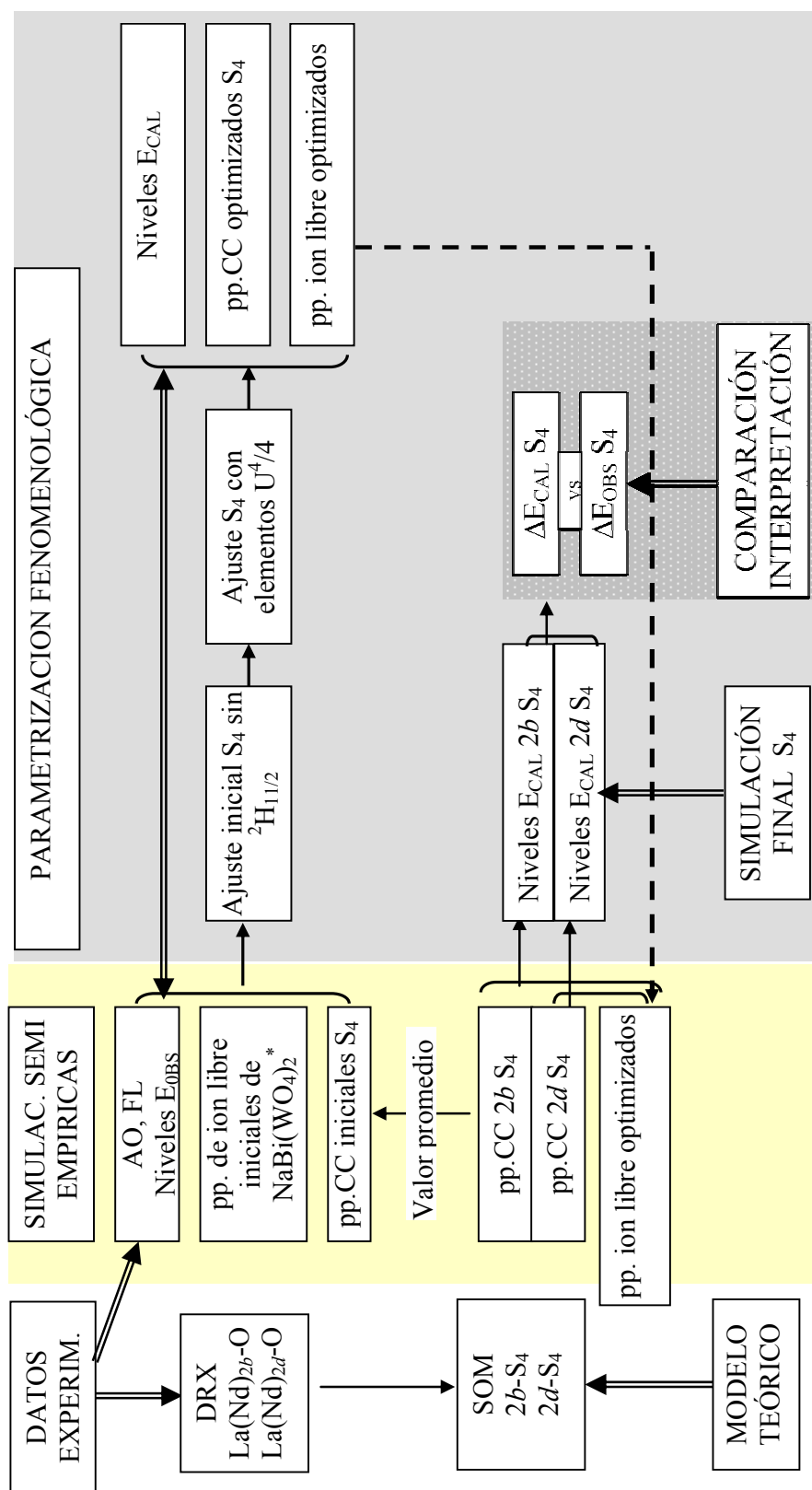


Figura 5.12. Diagrama del procedimiento de cálculo de los parámetros del campo del cristal y de los niveles de energía de Nd^{3+} en $\text{NaLa}(\text{WO}_4)_2$.
* A. Mendéz-Blas, V. Volkov, C. Cascales, C. Zaldo, J. Alloys Comp. 323-324 (2001) 315.

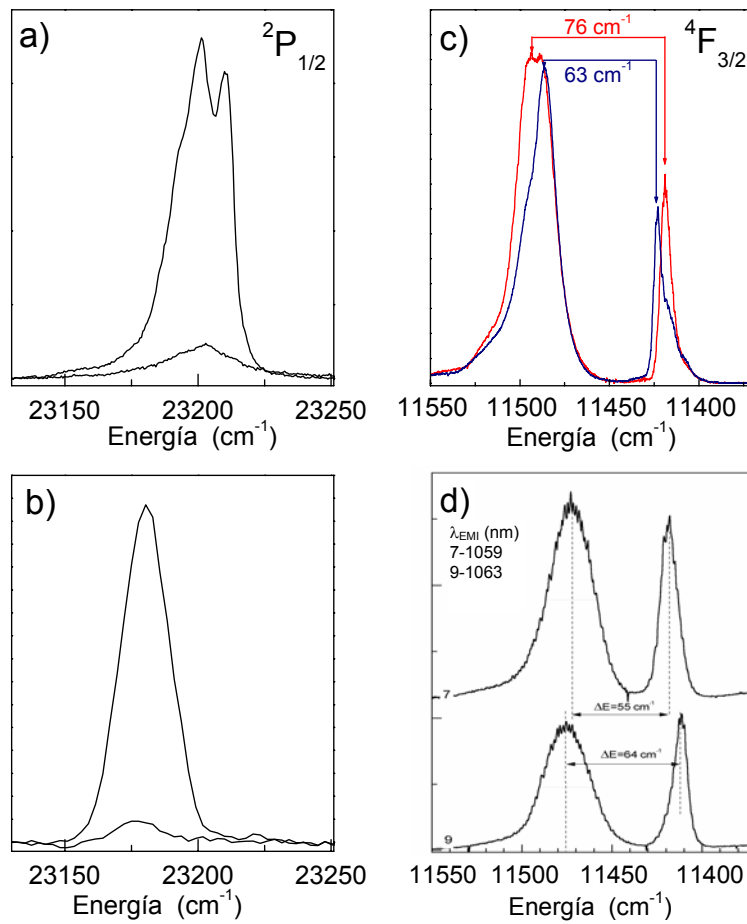


Figura 5.13. Comparación entre espectros seleccionados a 6 K de Nd^{3+} en $\text{NaLa}(\text{WO}_4)_2$, $[\text{Nd}]=4.0 \times 10^{18} \text{ at.cm}^{-3}$ (arriba), y $\text{NaBi}(\text{WO}_4)_2$, $[\text{Nd}]=9.5 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ (abajo): a) y b) absorción óptica de $^2\text{P}_{1/2}$; c) y d) excitación de la fotoluminiscencia del multiplete $^4\text{F}_{3/2}$. Véase que las contribuciones de los sitios $2b$ y $2d$ en $I4$ aparecen resueltas en $\text{NaLa}(\text{WO}_4)_2$, mientras que en $\text{NaBi}(\text{WO}_4)_2$ sólo se ponen de manifiesto por comparación de espectros que son casos límite en el desplazamiento de los máximos.

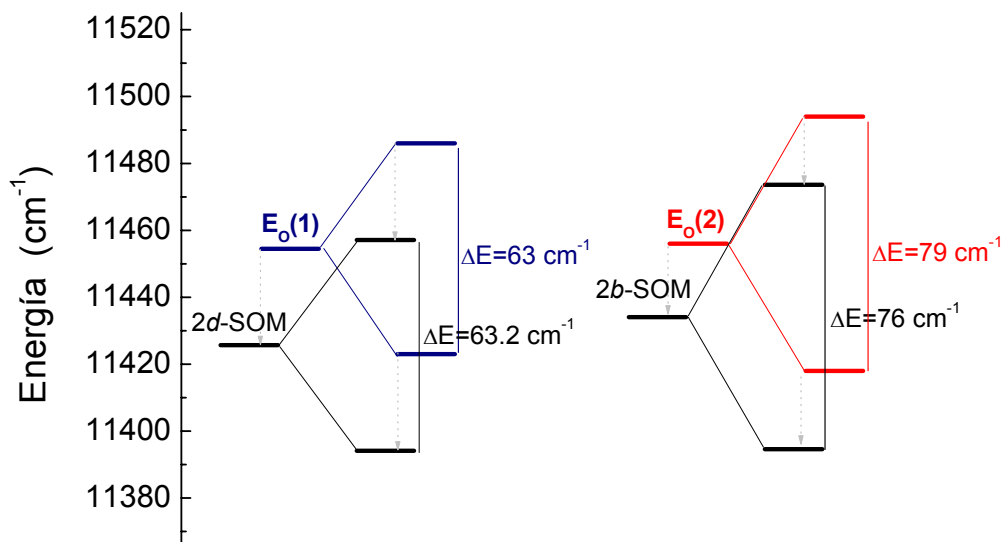


Figura 5.14. Asignación mediante el modelo SOM de las contribuciones de los sitios $2b$ y $2d$ de Nd^{3+} en $\text{NaLa}(\text{WO}_4)_2$ en la banda de absorción óptica observada para el multiplete $^4\text{F}_{3/2}$.

Tabla 5.3. Niveles calculados (cm^{-1}) mediante SOM para los sitios $2b$ y $2d$ con simetría S_4 de Nd^{3+} en $\text{NaLa}(\text{WO}_4)_2$. La integral de solapamiento p entre los orbitales de Nd^{3+} y del oxígeno, y la carga efectiva del oxígeno son 0.05 y -1, respectivamente. En ambas colecciones las energías se dan con referencia a $^4I_{9/2}(0)=0$, para facilitar la visualización de las diferencias $\Delta E_{(2b-2d)\text{SOM}}$ entre niveles correspondientes.

$2S+1L_J$	2b-SOM	2d-SOM	ΔE	$2S+1L_J$	2b-SOM	2d-SOM	ΔE	$2S+1L_J$	2b-SOM	2d-SOM	ΔE
$^4I_{9/2}$	0	0	-	$^4G_{5/2}$	17061	17046	15	$^4D_{5/2}$	28093	28079	14
	86	90	4		17075	17067	8		28157	28139	18
	174	155	19		17132	17121	11		28262	28229	33
	252	229	23	$^4G_{7/2}$ (* $^2G_{7/2}$)	17241	17229	12	$^4D_{1/2}$	28548	28524	24
	393	381	12		17242	17234	8				
$^4I_{11/2}$	1954	1953	1	$^4G_{7/2}$ (* $^2G_{7/2}$)	17302	17287	15	$^2I_{11/2}$	28994	29021	27
	2011	1999	12		17389	17373	16		29153	29145	8
	2000	1995	5	$^2G_{7/2}$ (* $^4G_{7/2}$)					29212	29195	17
	2051	2035	16		18925	18919	6	$^2L_{15/2}$	29241	29247	6
	2136	2124	12		18947	18945	2		29403	29391	12
	2164	2147	17		19042	19031	11		29431	29408	23
					19067	19049	18				
$^4I_{13/2}$	3956	3946	10	$^4G_{9/2}$ & $^2K_{13/2}$	19357	19349	8	$^2L_{15/2}$	29753	29815	62
	3910	3910	0		19396	19394	2	$^2L_{15/2}$	29890	29917	27
	3963	3976	13	$^2K_{13/2}$	19426	19416	10	$^2L_{15/2}$	29998	30003	5
	4015	3998	17		19441	19461	20	$^4D_{7/2}$	30012	30040	28
	4122	4108	14	$^2L_{15/2}$	19466	19470	4	$^2L_{15/2}$	30086	30073	13
	4142	4127	15		19496	19481	15	$^2L_{15/2}$	30162	30132	30
	4142	4126	16	$^2L_{15/2}$	19514	19509	5	$^2L_{15/2}$	30200	30155	45
					19515	19511	4	$^4D_{7/2}$	30239	30222	17
	5846	5852	6	$^2L_{15/2}$	19598	19567	31	$^4D_{7/2}$	30346	30305	41
	5916	5914	2		19585	19563	22	$^2L_{15/2}$	30340	30312	28
$^4I_{15/2}$	5972	5961	11	$^2L_{15/2}$	19808	19764	44	$^2L_{15/2}$	30401	30340	61
	6045	6027	18		19794	19761	33	$^2L_{15/2}$	30406	30353	53
	6205	6192	13	$^2G_{9/2}$				$^2I_{13/2}$			
	6229	6217	12		20948	20944	4		30421	30442	21
	6296	6276	20	$^2G_{9/2}$	20958	20959	1	$^2I_{13/2}$	30563	30559	4
	6324	6304	20		20999	20994	5		30553	30554	1
				$^2G_{9/2}$	21003	20996	7	$^2I_{13/2}$	30659	30656	3
					21087	21068	19		30683	30673	10
				$^2G_{9/2}$				$^2I_{13/2}$	30790	30769	21
									30793	30771	22
$^4F_{3/2}$	11395	11394	1	$^2D_{3/2}$	21119	21110	9	$^2L_{17/2}$			
	11474	11457	17		21141	21130	11		31211	31279	68
$^4F_{5/2}$ & $^2H_{9/2}$	12412	12411	1	$^2D_{3/2}$				$^2L_{17/2}$	31357	31391	34
	12462	12452	10						31470	31477	7
	12518	12513	5	$^4G_{11/2}$	21300	21289	11	$^4G_{11/2}$	31561	31552	9
	12531	12519	12		21310	21302	8		31632	31606	26
	12558	12549	9	$^4G_{11/2}$	21402	21387	15	$^2K_{15/2}$	31702	31664	38
	12656	12636	20		21412	21431	19		31730	31680	50
	12651	12648	3	$^2K_{15/2}$	21441	21470	29	$^4G_{11/2}$	31876	31810	66
	12737	12717	20		21510	21499	11		31876	31814	62
$^4F_{7/2}$	13362	13366	4	$^2K_{15/2}$	21522	21520	2	$^2H_{19/2}$			
	13416	13406	10		21571	21554	17		32589	32592	3
$^4S_{3/2}$	13501	13493	8	$^2K_{15/2}$	21595	21576	19	$^2H_{19/2}$	32698	32685	13
	13534	13515	19		21631	21607	24		32668	32675	7
$^4F_{7/2}$	13543	13530	13	$^4G_{11/2}$	21643	21615	28	$^2H_{19/2}$	32765	32746	19
	13547	13535	12		21655	21625	30		32796	32772	24
$^4F_{9/2}$	14642	14638	4	$^2K_{15/2}$	21773	21738	35	$^2D_{3/2}$			
	14671	14663	8		21790	21753	37		33123	33126	3
	14746	14737	9	$^2P_{1/2}$				$^2D_{3/2}$	33226	33207	19
	14742	14737	5								
	14834	14810	24	$^2D_{5/2}$	23680	23685	5	$^2D_{5/2}$			
$^2H_{11/2}$					23750	23741	9				
	15867	15856	11	$^2D_{5/2}$	23867	23834	33	$^2D_{5/2}$			
	15896	15885	11								
	15909	15897	12	$^2P_{3/2}$	26070	26071	1	$^2P_{3/2}$			
	15938	15928	10		26166	26147	19				
	15974	15997	23	$^4D_{3/2}$	27815	27829	14	$^4D_{3/2}$			
	16013	15999	14		27910	27912	2				

5.4. Espectroscopia óptica a 6 K de Yb^{3+} en $\text{NaLa}(\text{WO}_4)_2$

5.4.1. Espectros de absorción óptica y fotoluminiscencia a 6 K de Yb^{3+} en $\text{NaLa}(\text{WO}_4)_2$: Resolución de sitios

En la Figura 5.15a se muestra la AO polarizada a 6 K desde el estado fundamental $^2\text{F}_{7/2}(0)$ de Yb^{3+} en $\text{NaLa}(\text{WO}_4)_2$. Se observa que las tres bandas de absorción correspondientes a las transiciones electrónicas $^2\text{F}_{7/2}(0) \rightarrow ^2\text{F}_{5/2}(0', 1', 2')$ presentan una cierta estructura, que no se observó en las cuatro matrices $\text{NaT}(\text{WO}_4)_2$ del Capítulo anterior. En especial, la banda en la región de la transición $0 \rightarrow 0'$ presenta máximos adicionales, y su anchura espectral en la polarización π es de 33.7 cm^{-1} , claramente superior a los $10\text{--}13 \text{ cm}^{-1}$ de que presentan las anteriores matrices estudiadas. Se descarta un origen térmico del fenómeno, ya que el primer nivel excitado del multiplete fundamental estará de forma análoga a otros cristales $\text{NaT}(\text{WO}_4)_2$ en $\sim 200 \text{ cm}^{-1}$.

Para analizar el comportamiento de Yb^{3+} en $\text{NaLa}(\text{WO}_4)_2$ se han realizado medidas de FL selectiva y excitación a baja temperatura, con el mismo procedimiento descrito anteriormente.

En la Figura 15.16a se muestra la FL a 6 K de las transiciones correspondientes a la desexcitación desde el nivel $^2\text{F}_{5/2}(0')$ al multiplete fundamental $^2\text{F}_{7/2}$. Las medidas se realizaron para diferentes λ_{EXC} desde 960.4 hasta 967.5 nm. La diferencia más acusada de estos espectros con respecto a los análogos de los otros cristales $\text{NaT}(\text{WO}_4)_2$ es la existencia de máximos adicionales en $\sim 10240 \text{ cm}^{-1}$, solapados con la banda principal en $\sim 10270 \text{ cm}^{-1}$, y la aparición de picos más débiles en la región $10215\text{--}10130 \text{ cm}^{-1}$, entre las bandas correspondientes a las transiciones $0' \rightarrow 0$ y $0' \rightarrow 1$. Además, las bandas de $0' \rightarrow 1$ y de $0' \rightarrow 2$ tienen estructura más acusada que la observada anteriormente para los otros $\text{NaT}(\text{WO}_4)_2$. Sin embargo, la evolución general de los espectros es muy similar a la de los $\text{NaT}(\text{WO}_4)_2$, observándose el mayor desplazamiento relativo entre los máximos que componen la banda de la transición $0' \rightarrow 1$. La Figura 5.16b muestra los dos espectros que se van a analizar con más detalle, que son los registrados con $\lambda_{\text{EXC}} = 962.2 \text{ nm}$ (azul) y 966.0 nm (rojo). El espectro registrado con $\lambda_{\text{EXC}} = 967.5 \text{ nm}$ muestra la componente para $0' \rightarrow 1$ más desplazada hacia mayor energía de todo el conjunto, pero también incluye un pico “extra” en 10157 cm^{-1} , por lo que se prefiere retener el espectro anterior con $\lambda_{\text{EXC}} = 966.0 \text{ nm}$. La Figura 15.16c amplía las bandas de $0' \rightarrow 0$ y $0' \rightarrow 1$.

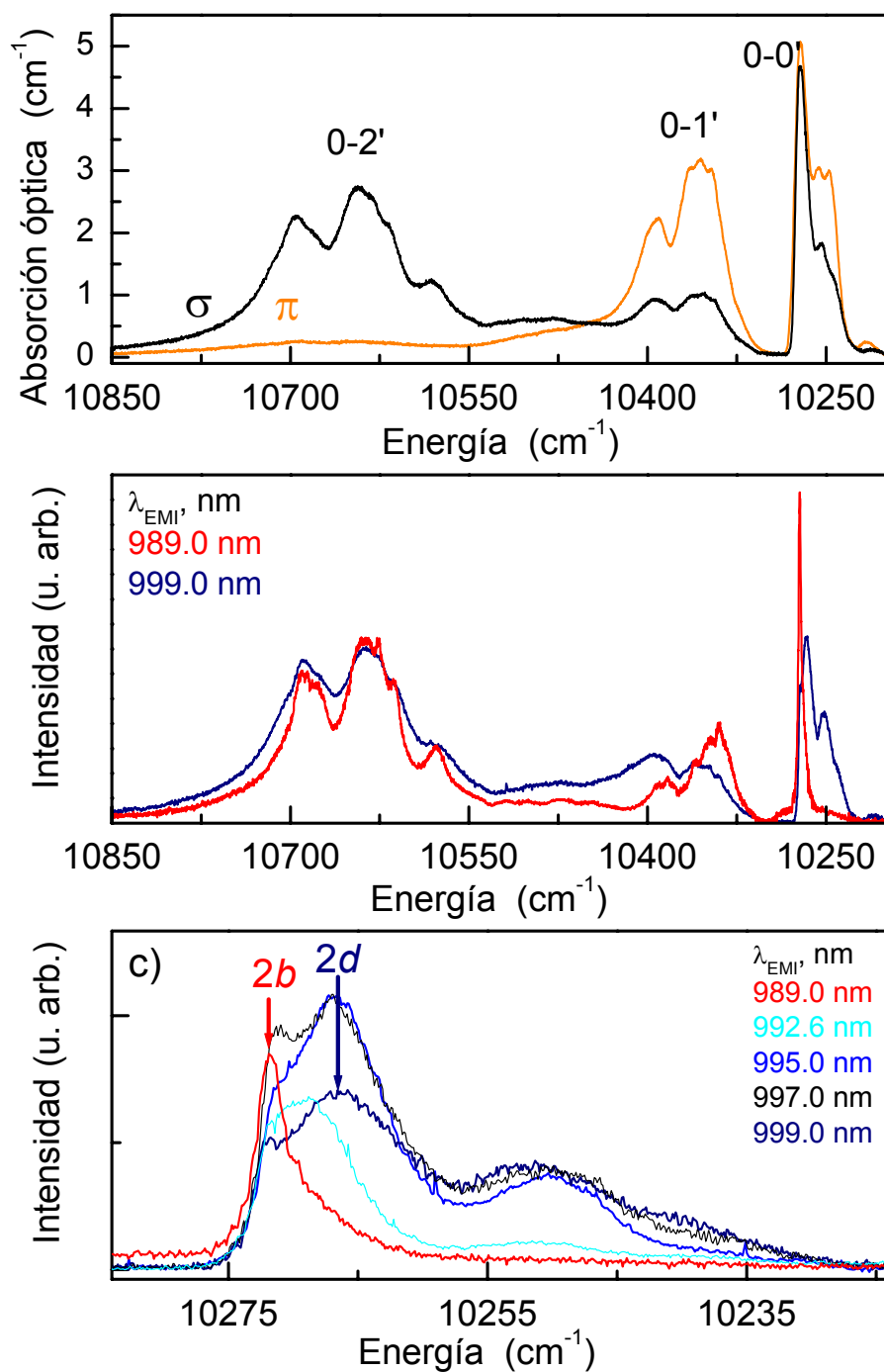


Figura 5.15. a) Espectros de absorción óptica polarizada de Yb^{3+} en $\text{NaLa}(\text{WO}_4)_2$ a 6 K; b) Espectros de excitación de la fotoluminiscencia a 6 K; c) Detalle de la separación de las contribuciones de Yb^{3+} en los sitios 2b y 2d en la banda correspondiente a la transición $^2\text{F}_{7/2}(0) \rightarrow ^2\text{F}_{5/2}(0')$.

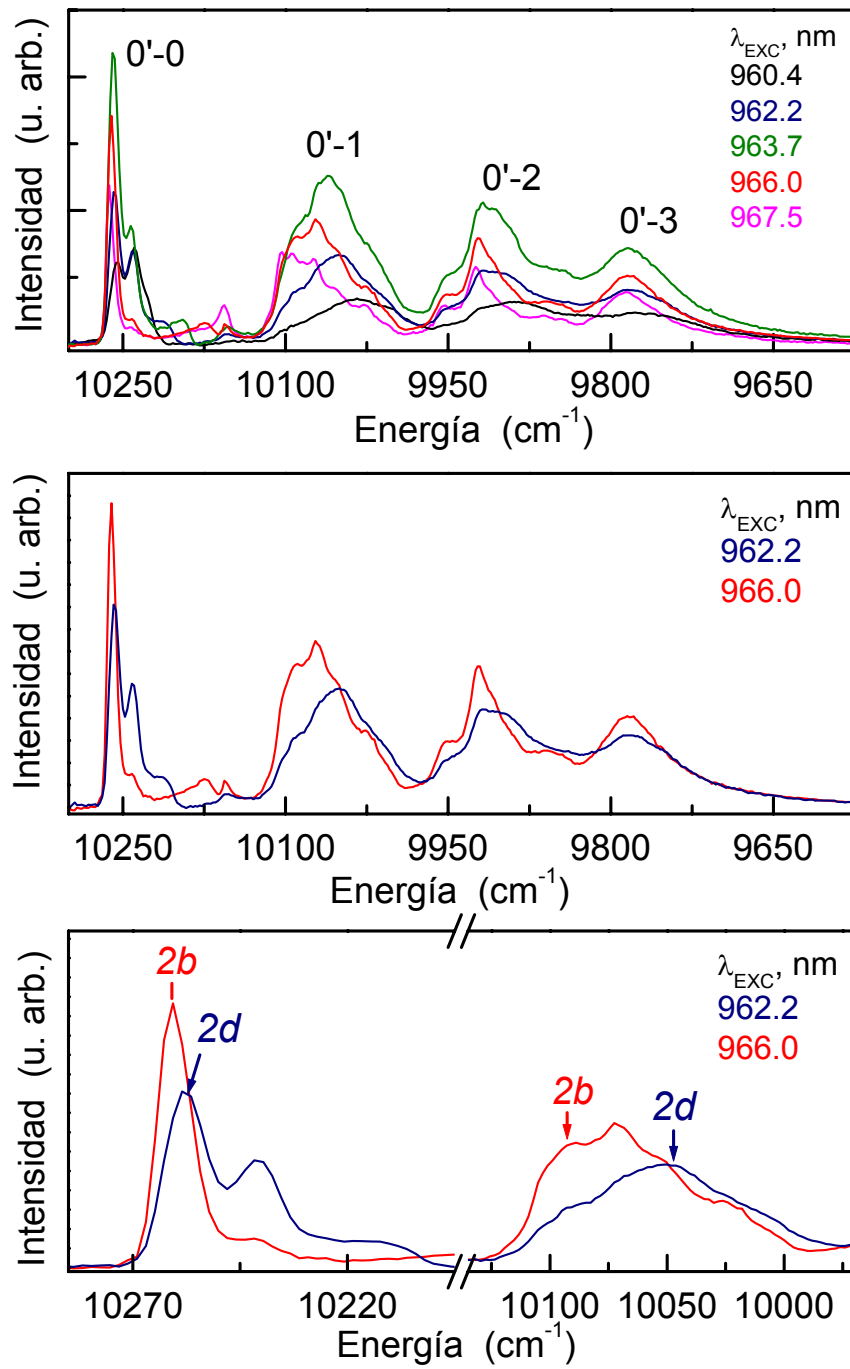


Figura 5.16. Espectros de fotoluminiscencia en polarización σ de Yb^{3+} en $\text{NaLa}(\text{WO}_4)_2$ a 6 K: a) Espectros observados para diversas longitudes de onda de excitación λ_{exc} ; b) Espectros seleccionados entre los anteriores para mostrar la contribución en el ancho de banda de los dos sitios cristalográficos 2b y 2d indicados por la simetría $I-4$ del cristal; c) Detalle de la asignación de los componentes separados de las bandas 0'-0 y 0'-1 a los sitios 2b y 2d.

Para estudiar la contribución óptica de cada sitio en el espectro de AO se midieron los espectros de excitación despolarizados a 6 K para λ_{EMI} entre 989 y 999 nm, que es la región donde se aprecia mayor variación en anteriores los espectros de FL selectiva. Cuando se mide la excitación para $\lambda_{\text{EMI}} = 989$ nm, se recoge principalmente la emisión de los espectros rojo y magenta ($\lambda_{\text{EXC}} \sim 967$ nm, en el borde de mayor energía de la banda $0' \rightarrow 1$), con la transición $0 \rightarrow 0'$ apareciendo como una única banda desplazada hacia mayores energías, 10272 cm^{-1} , y la $0 \rightarrow 1'$ como una banda con cierta estructura con un máximo en 10360 cm^{-1} . La correlación entre la excitación y la FL se observa también con $\lambda_{\text{EMI}} = 999$ nm, recogiendo mayoritariamente los espectros azul y negro ($\lambda_{\text{EXC}} \sim 961$ nm, en el borde de baja energía de $0' \rightarrow 1$). El espectro de excitación para esta λ_{EMI} muestra una banda con varios máximos en la región de la transición $0 \rightarrow 0'$. El principal aparece en $\sim 10265 \text{ cm}^{-1}$, separado unos 7 cm^{-1} de aquel que se aisló anteriormente en 10272 cm^{-1} . Este último también aparece ahora, pero como un hombro solapado y con menor intensidad. Este esquema es análogo al que se observó para la transición $0 \rightarrow 0'$ en los otros cristales $\text{NaT}(\text{WO}_4)_2$, por lo que puede pensarse que estos máximos, en 10272 y 10265 cm^{-1} , representan las contribuciones separadas de los dos sitios de Yb^{3+} en $\text{NaLa}(\text{WO}_4)_2$. El pico resuelto en 10250 cm^{-1} , con una separación energética considerable de los anteriores, 22 y 15 cm^{-1} respectivamente, no parece en principio provenir de la contribución de los sitios cristalográficos $2b$ o $2d$ de Yb^{3+} en $\text{NaLa}(\text{WO}_4)_2$. En la región de la transición $0 \rightarrow 1'$ se desarrolla un pico en 10393 cm^{-1} , y se reduce la intensidad con que se observa el otro máximo en 10360 cm^{-1} . Respecto a la tercera banda en 10700 - 10560 cm^{-1} , que incluye la transición $0 \rightarrow 2'$, no se han observado cambios en la posición de energía de los máximos energética al cambiar λ_{EMI} . Las Figuras 5.15a-c y 5.16a-c ilustran el procedimiento y la resolución observada para la contribución de los dos sitios principales de Yb^{3+} en el cristal $\text{NaLa}(\text{WO}_4)_2$.

5.4.2. Evaluación de la contribución de los sitios $2b$ y $2d$ de Yb^{3+} en la anchura de las bandas de los espectros ópticos: simulación del efecto del campo del cristal en $\text{NaLa}(\text{WO}_4)_2$

La modelización del efecto del campo del cristal para los sitios $2b$ y $2d$ de Yb^{3+} en $\text{NaLa}(\text{WO}_4)_2$ permitirá interpretar las medidas espectroscópicas a 6 K, y hacer una asignación fiable de las características observadas a la contribución específica de cada sitio al ensanchamiento espectral.

Se ha aplicado el modelo SOM^{2,3} en la estimación de los parámetros del CC de Yb^{3+} a partir de las posiciones cristalográficas y distancias de enlace de los dos poliedros de coordinación $\text{La}(\text{Yb})\text{O}_8$. Se obtienen así dos conjuntos diferentes de tales parámetros para Yb^{3+} en $2b$ y $2d$. Los valores de los seis pp.CC correspondientes a la simetría S_4 se introdujeron independientemente para cada sitio en la simulación de los niveles Stark $^2F_{7/2}(n)$ y $^2F_{5/2}(n')$ de la configuración $4f^{13}$. Los parámetros del ión libre que se utilizaron inicialmente fueron los de Yb^{3+} en $\text{NaGd}(\text{WO}_4)_2$.²¹ El cálculo se hizo con el programa IMAGE.¹¹ Los parámetros del ión libre utilizados, los pp.CC que se obtuvieron con SOM, y los correspondientes niveles de energía para Yb^{3+} en cada uno de los dos sitios están incluidos en la Tabla 5.4.

La comparación de esos niveles calculados con las energías correspondientes a las bandas observadas en los espectros de AO y de excitación de la FL permite identificar las contribuciones individuales de los sitios $2b$ y $2d$ en las transiciones $0 \rightarrow 0'$ y $0 \rightarrow 1'$. Aunque discernir esas contribuciones individualizadas en $0 \rightarrow 2'$ es más difícil dado aparecen tres o cuatro bandas en la región $10550\text{--}10800\text{ cm}^{-1}$, y éstas muestran estructura, mediante la comparación con los niveles $^2F_{5/2}(2')$ calculados con SOM se ha establecido que la contribución individual de Yb^{3+} en cada uno de los dos sitios es responsable de los dos máximos que aparecen en 10642 y 10630 cm^{-1} de la banda central en la región indicada. Un esquema de las asignaciones aparece en la Figura 5.17, y éstas se indican asimismo en las Figuras 5.15 y 5.16.

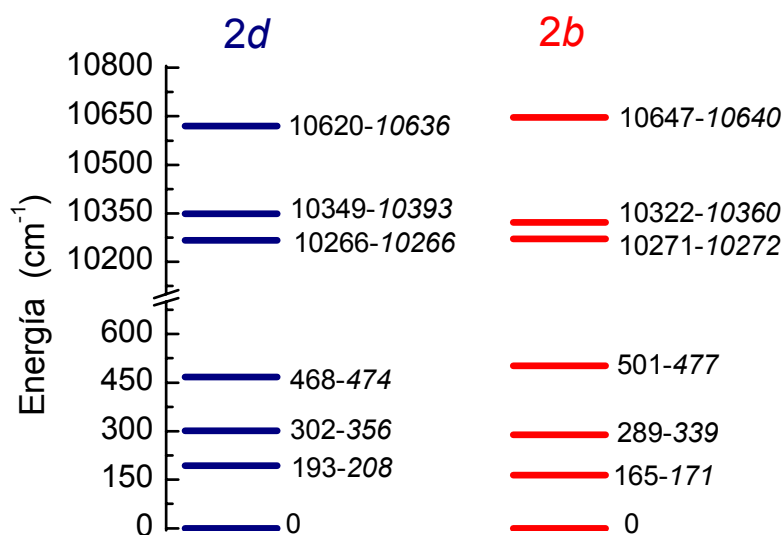


Figura 5.17. Diagrama de niveles de energía calculados con SOM para Yb^{3+} en los sitios $2b$ y $2d$ del cristal $\text{NaLa}(\text{WO}_4)_2$. En *itálica* aparece la asignación del nivel de energía observado experimentalmente.

Los cálculos del efecto del campo del cristal también han determinado las RI de los niveles Stark $^2\text{F}_{7/2}$ y $^2\text{F}_{5/2}$ tal como se especifica en la Tabla 5.4. Lo mismo que en los otros cristales $\text{NaT}(\text{WO}_4)_2$, debe asumirse el parcial carácter DM de la transición $0 \rightarrow 0'$ para que su observación en los espectros polarizados de $\text{NaLa}(\text{WO}_4)_2$ sea consistente con las reglas de selección esperadas para la configuración $4f^{13}$ en simetría S_4 , véase la Tabla 1.3.

Tabla 5.4. Parámetros del ión libre (E^0 y ζ) y parámetros SOM del campo del cristal (B_0^2 , B_0^4 , B_4^4 , B_0^6 , B_4^6 , y S_4^6) utilizados para el cálculo de los niveles de energía $^2\text{F}_{7/2}(n)$ y $^2\text{F}_{5/2}(n')$ de Yb^{3+} en los sitios $2b$ y $2d$ de $\text{NaLa}(\text{WO}_4)_2$. Los niveles Stark determinados experimentalmente aparecen debajo en cursiva. Todas las energías se dan con referencia al nivel $^2\text{F}_{7/2}(0)$ para el sitio correspondiente. Tanto los parámetros como las energías se indican en cm^{-1} . El solapamiento entre las funciones de onda de los orbitales de Yb y oxígeno, y la carga efectiva del oxígeno son 0.075 y -1.0, respectivamente. Z_l/Z_u es la relación entre las funciones de partición del multiplete inferior y superior.

RI		Yb-NaLa(WO ₄) ₂	
		2d	2b
E ⁰		4599.57	
ζ		2904.90	2905.95
B ₀ ²		512	628
B ₀ ⁴		-587.8	-569
B ₄ ⁴		±602	±562
B ₀ ⁶		-130	-166
B ₄ ⁶		±472	±456
S ₄ ⁶		±141	±166
2F _{5/2} (2')	Γ _{5,6}	10620	10647
		10636	10640
2F _{5/2} (1')	Γ _{7,8}	10349	10322
		10393	10360
2F _{5/2} (0')	Γ _{5,6}	10266	10271
		10266	10272
2F _{7/2} (3)	Γ _{7,8}	468	502
		474	477
2F _{7/2} (2)	Γ _{5,6}	302	289
		356	339
2F _{7/2} (1)	Γ _{7,8}	193	164
		208	171
2F _{7/2} (0)	Γ _{5,6}	0	0
		0	0
Z _l /Z _u		0.945	0.942

Cabe señalar que las secuencias de niveles de energía establecidas para Yb^{3+} en los sitios $2b$ y $2d$ de $\text{NaLa}(\text{WO}_4)_2$ presentan características similares a las de Yb^{3+} en las demás matrices $\text{NaT}(\text{WO}_4)_2$, de tal forma que si bien el sitio $2d$ supone desdoblamientos de $^2\text{F}_{7/2}$ y $^2\text{F}_{5/2}$ menores, las diferencias energéticas entre $^2\text{F}_{7/2}(0)$ y $^2\text{F}_{7/2}(1)$ y $^2\text{F}_{5/2}(0')$ y $^2\text{F}_{5/2}(1')$ resultan ser superiores a las del sitio $2b$.

El máximo observado en 10250 cm^{-1} , que aparece acompañando a la banda correspondiente a la transición $0 \leftrightarrow 1'$ no tiene su origen en la contribución de los sitios cristalográficos de Yb^{3+} en la estructura $I\bar{4}$ de $\text{NaLa}(\text{WO}_4)_2$. Tal como se ha visto, los cambios producidos por efecto del campo del cristal entre las posiciones $2b$ y $2d$ no pueden dar cuenta de diferencias energéticas tan considerables, la Tabla 5.4 indica una diferencia de 5 cm^{-1} entre uno y otro, y lo mismo se vio para los demás cristales $\text{NaT}(\text{WO}_4)_2$. Si la contribución de las diferentes distribuciones catiónicas de Na^+ y La^{3+} alrededor de ambos sitios, esto es, el desorden estructural en la segunda esfera de coordinación de Yb^{3+} , no fuese suficiente para explicar la aparición de tal máximo, y se descartase su relación con la transición indicada, la anchura de la misma se reduce a 11 cm^{-1} , del mismo orden que en los cristales $\text{NaT}(\text{WO}_4)_2$ dopados con Yb^{3+} que se estudiaron el Capítulo 4.

CAPÍTULO 6

Espectroscopia a 300 K y operación láser de Yb³⁺ y Nd³⁺ en los cristales con desorden estructural NaT(XO₄)₂, T = La³⁺, Gd³⁺, Y³⁺, Lu³⁺; X = W⁶⁺, Mo⁶⁺

Hasta el momento se ha puesto de manifiesto que la característica estructural más relevante de los cristales de dobles volfratos (y también los dobles molibdatos) tetragonales de sodio NaT(XO₄)₂ consiste en la coexistencia de diversas distribuciones de cationes monovalentes Na⁺ y trivalentes T³⁺ sobre las mismas subredes catiónicas, característica que se aplica por tanto al dopante, el catión láser Yb³⁺ o Nd³⁺. El

ensanchamiento inhomogéneo^{1,2} que con respecto a cristales ordenados³ presentan las líneas de sus transiciones ópticas, incluso a muy bajas temperaturas, supone para estos cristales desordenados una posición intermedia entre los cristales ordenados⁴ y los vidrios en relación a sus propiedades opto-mecánicas y espectroscópicas.⁵

Hasta el momento en que se emprendieron los experimentos de operación láser que se van a presentar en este Capítulo, la mayor parte de la literatura acerca de los cristales desordenados $\text{NaT}(\text{XO}_4)_2$ se refería a su crecimiento y a sus propiedades estructurales y espectroscópicas, véase la Introducción. Se conocía, además, la emisión láser pulsada a temperatura ambiente de Nd^{3+} en $\text{NaT}(\text{WO}_4)_2$ y en $\text{NaT}(\text{MoO}_4)_2$, con $\text{T} = \text{La}^{3+}$, Bi^{3+} , Gd^{3+} e Y^{3+} ,^{6,7} y también en los cristales desordenados isoestructurales $\text{KLa}(\text{WO}_4)_2$,⁸ $\text{KLa}(\text{MoO}_4)_2$,^{6,7} $\text{LiLa}(\text{MoO}_4)_2$,^{6,7} y $\text{LiGd}(\text{MoO}_4)_2$.^{6,7} Sin embargo, operación láser a temperatura ambiente en continuo se había demostrado sólo en seis cristales desordenados dopados con Nd^{3+} de esta familia estructural: $\text{NaLa}(\text{MoO}_4)_2$,⁹ $\text{KLa}(\text{MoO}_4)_2$,¹⁰ $\text{LiGd}(\text{MoO}_4)_2$,¹¹ $\text{LiLa}(\text{MoO}_4)_2$,¹² y más recientemente en $\text{NaGd}(\text{WO}_4)_2$,¹³ y $\text{NaY}(\text{WO}_4)_2$.^{14,15,16}

¹ A. Méndez-Blas, M. Rico, V. Volkov, C. Cascales, C. Zaldo, C. Coya, A. Kling and L.C. Alves, *J. Phys.: Condens. Matter* **16**, 2139 (2004).

² A. Méndez-Blas, M. Rico, V. Volkov, C. Zaldo and C. Cascales, *Phys. Rev. B*, **75**, 174208 (2007).

³ C. Zaldo, M. Rico, C. Cascales, M.C. Pujol, J. Massons, M. Aguiló, F. Díaz and P. Porcher, *J. Phys.: Condens. Matter* **12**, 8531 (2000).

⁴ L. D. DeLoach, S. A. Payne, L. L. Chase, L. K. Smith, W. L. Kway, and W. F. Krupke, *IEEE J. Quantum Electron.* **29**, 1179 (1993).

⁵ X. Zou and H. Toratani, *Phys. Rev. B* **52**, 15889 (1995).

⁶ A. A. Kaminskii, *Phys. Stat. Sol. (a)* **200**, 21552 (2003).

⁷ A. A. Kaminskii, *Laser crystals: their physics and properties*, 2-nd edition, Springer series in optical sciences, vol. 14, Springer, Berlin, 1990.

⁸ X. M. Han, L. Z. Zhang, M. W. Qiu, and C. F. Wang, *Mat. Res. Innovations* **8**, 68 (2004).

⁹ A. A. Kaminskii, G. Ya. Kolodnyii, and N. I. Sergeeva, *J. Appl. Spect.* **9** (1968) 1275 [transl. from *Zhurnal Prikladnoi Spektroskopii* **9**, 884 (1968)].

¹⁰ A. A. Kaminskii, H. R. Verdun, B. V. Mill', A. A. Pavlyuk, and A. V. Butashin, *Inorg. Mater.* **28** (1992) 328 [transl. from *Neorg. Mater.* **28**, 438 (1992)].

¹¹ A. A. Kaminskii, P. V. Klevtsov, Kh. S. Bagdasarov, A. A. Maier, A. A. Pavlyuk, A. G. Petrosyan, and M. V. Provotorov, *JETP Lett.* **16**, 387 (1972) [transl. from *Pis'ma v Zhurnal Eksperimental'noi Teoreticheskoi Fiziki* **16**, 548 (1972)].

¹² V. A. Mikhailov, A. I. Zagumennyi, Yu. D. Zavartsev, V. A. Kondratyuk, P. A. Studenkin, I. A. Shcherbakov, Y. Jang, S. Chae, and I. Bae, 2000 Conference on Lasers and Electro-Optics Europe, Nice (France), 10-15 Sep. 2000, Paper CTuK54, Conference Digest, p.113.

¹³ N. Faure, C. Borel, M. Couchaud, G. Basset, R. Templier, and C. Wyon, *Appl. Phys. B* **63**, 593 (1996).

¹⁴ W.-L. Zhou, X. X. Zhang, and B. H. T. Chai, in *OSA Trends in Optics and Photonics Series vol. 10, Advanced Solid State Lasers*, C. R. Pollock and W. R. Bosenberg, eds., pp. 451-454. Optical Society of America, Washington, D.C., 1997.

¹⁵ K. Fu, Z.-P. Wang, Z.-X. Cheng, J.-H. Liu, R.-B. Song, H.-C. Chen, and Z.-S. Shao, *Optics Laser Techn.* **33**, 593 (2001).

¹⁶ Z. Cheng, S. Zhang, K. Fu, and H. Cheng, *Jpn. J. Appl. Phys.* **40**, 4038 (2001).

En este Capítulo se van a presentar los resultados de la operación láser, obtenida por vez primera en cristales desordenados de dobles volframatos y dobles molibdatos con sodio $\text{NaT}(\text{XO}_4)_2$ dopados con Yb^{3+} , utilizando el bombeo tanto de un láser de Ti-zafiro como de láseres de diodo InGaAs, este último gracias a la compatibilidad del rango de longitudes de onda de su emisión con el correspondiente de absorción de Yb^{3+} . Se hace énfasis tanto en el rango de sintonía de la emisión láser que puede alcanzarse con este tipo de materiales gracias al desorden estructural, como en la obtención de pulsos con duración inferior a 100 fs.

Adicionalmente, se presentan los resultados de operación láser en continuo de Nd^{3+} en $\text{NaLa}(\text{WO}_4)_2$ y los relativos al potencial de este cristal estructuralmente desordenado como conversor de la longitud de onda de emisión mediante el efecto de dispersión Raman estimulado. Teniendo en cuenta que la evaluación de las condiciones para un bombeo óptimo requiere el conocimiento de parámetros espectroscópicos tales como las secciones eficaces de absorción, de emisión, y de ganancia a temperatura ambiente, se comenzará con la determinación de estos datos.

6.1. Caracterización espectroscópica a 300 K del Yb^{3+} en cristales $\text{NaT}(\text{XO}_4)_2$

Las transiciones electrónicas para la configuración $4f^{13}$ de Yb^{3+} pueden tener parcialmente naturaleza dipolar magnética DM, tal como se ha visto en el Capítulo 4, y en general, para describir completamente estos cristales uniaxiales deben medirse los tres espectros α ($E \parallel c, H \perp c$), σ ($H \parallel c$) y π ($E \parallel c$). Sin embargo, también a temperatura ambiente los espectros de absorción óptica muestran densidades ópticas muy similares para las polarizaciones α y σ en cada uno de los cristales estudiados, véase la Figura 6.1 para Yb^{3+} en $\text{NaGd}(\text{WO}_4)_2$,¹⁷ por lo que las comparaciones del comportamiento con la polarización van a referirse, de aquí en adelante, a los espectros σ y π (espectros obtenidos con cristales cortados perpendicularmente al eje a).

¹⁷ M. Rico, J. Liu, U. Griebner, V. Petrov, M.D. Serrano, F. Esteban-Betegón, C. Cascales and C. Zaldo, *Opt. Express* **12**, 5362 (2004).

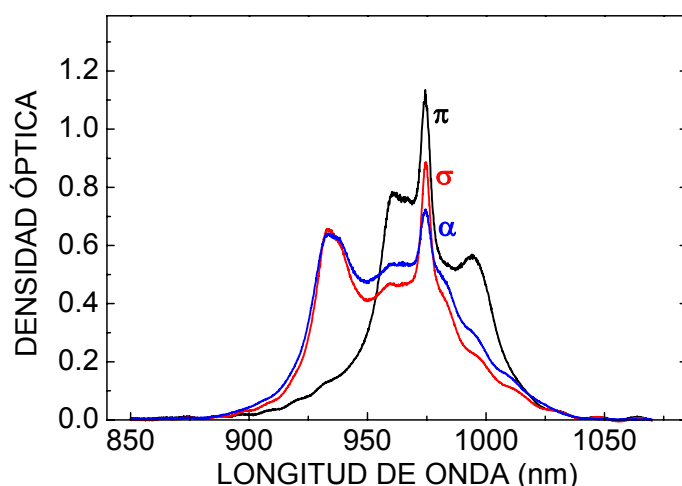


Figura 6.1. Densidad óptica a temperatura ambiente para Yb^{3+} en $\text{NaGd}(\text{WO}_4)_2$, $[\text{Yb}] = 5.1 \times 10^{20} \text{ at.cm}^{-3}$.

El primer paso en la caracterización espectroscópica de los cristales desordenados $\text{NaT}(\text{XO}_4)_2$, $\text{T} = \text{La}^{3+}$, Y^{3+} y Lu^{3+} , dopados con Yb^{3+} es la determinación de las secciones eficaces de absorción σ_{ABS} a 300 K, en las polarizaciones σ y π . $\sigma_{\text{ABS}} = \alpha/[\text{Yb}]$ se calcula a partir de las medidas del coeficiente de absorción, α , y la densidad de Yb^{3+} , $[\text{Yb}]$, en un cristal dado, y esta última se establece a partir de los datos de la concentración de Yb^{3+} y el correspondiente volumen de celda unidad, véanse las Tablas correspondientes a estas caracterizaciones en los Capítulos 2 y 3. La Figura 6.2 muestra los resultados en las polarizaciones σ y π , y la Tabla 6.1 recoge la comparación de las σ_{ABS} máximas para estos cristales, así como para los molibdatos $\text{NaT}(\text{MoO}_4)_2$, $\text{T} = \text{La}^{3+}$ e Y^{3+} dopados con Yb^{3+} , isoestructurales con los anteriores. Las secciones eficaces de absorción son siempre superiores en polarización π que en σ , observándose una tendencia clara a σ_{ABS} más elevadas para las matrices con menor volumen de celda unidad, siendo la mayor σ_{ABS} observada la del cristal $\text{Yb-NaY}(\text{WO}_4)_2$. Por otro lado, los molibdatos tienen σ_{ABS} máximas considerablemente más altas que los correspondientes dobles volframatos

Tabla 6.1. Volumen de la celda unidad, secciones eficaces de absorción (σ_{ABS}) y emisión (σ_{EMI}), tiempos de vida media de fluorescencia y vida media radiativa de Yb^{3+} en cristales tetragonales $\text{NaT}(\text{XO}_4)_2$ (NaTX):

A) Dobles volframatos

	Cz-NaLaW	Cz-NaGdW ¹⁸	Cz-NaYW	TSSG-NaLuW
Volumen celda unidad (\AA^3)	334.99(9)	312.93(6)	305.01(5)	298.82(5)
σ_{ABS} (σ/π) (10^{-20} cm^2)	1.15 / 1.60	1.36 / 1.78	1.84 / 2.52	1.65 / 2.22
λ (nm)	976	975	975	973.8
σ_{EMI} (σ/π) (10^{-20} cm^2)	0.94 / 2.28	0.75 / 1.89	1.3 / 3.4	1.4 / 2.1
λ (nm)	1000	1000	1000	1000
$^2\text{F}_{5/2}$, $\tau_{\text{RAD}}/\tau_{\text{EMI}}$ (μs)	--/220	480/320	309/<392	368/353

B) Dobles molibdatos

	Cz-NaLaMo	Cz ^a -TSSG NaYMo
Volumen celda unidad (\AA^3)	333.82(6)	305.23(6)
σ_{ABS} (σ/π) (10^{-20} cm^2)	1.6 / 2.4	2.05 / 3.05
λ (nm)	977	975
σ_{EMI} (σ/π) (10^{-20} cm^2)		1.5 / 4.5
λ (nm)		1000
$^2\text{F}_{5/2}$, $\tau_{\text{RAD}}/\tau_{\text{EMI}}$ (μs)	--/284	276/290

^a El crecimiento Czochralski (Cz) produce cristales de $\text{Yb-NaY}(\text{MoO}_4)_2$ con una coloración que resulta inevitable, y aunque ésta puede disminuirse por posterior recocido, las propiedades láser se van a ver afectadas por la presencia de defectos puntuales residuales. Los cristales crecidos por Top Seeded Solution Growth (TSSG) son, por el contrario, transparentes.

El conocimiento de σ_{ABS} es de primordial importancia para la evaluación de las condiciones óptimas de bombeo en los experimentos láser. Ya que en los láseres con Yb^{3+} el nivel láser terminal coincide con el estado fundamental, las secciones eficaces de emisión σ_{EMI} para la transición $^2\text{F}_{5/2} \rightarrow ^2\text{F}_{7/2}$ se calculan utilizando los resultados de las σ_{ABS} , en ambas polarizaciones, mediante el método de reciprocidad,¹⁹

$$\sigma_{\text{EMI}} = \sigma_{\text{ABS}} \frac{Z_l}{Z_u} \exp\left(\frac{E_{zl} - h\nu}{k_B T}\right) \quad (\text{Ec. 6.1})$$

¹⁸ C. Cascales, M.D. Serrano, F. Esteban-Betegón, C. Zaldo, R. Peters, K. Petermann, G. Huber, L. Ackermann, D. Ryzt, C. Dupré, M. Rico, J. Liu, U. Griebner and V. Petrov, *Phys. Rev. B*, **74**, 174114 (2006).

¹⁹ D.E. McCumber, *Phys. Rev A*, **136**, A954 (1964).

donde E_{z1} es la energía de la transición correspondiente a la línea de fonón cero 0-0', y Z_l y Z_u son las funciones de partición $Z_{l,u} = \sum_k g_k \exp(-E_k/k_B T)$ del estado fundamental $^2F_{7/2}$ y excitado $^2F_{5/2}$, respectivamente, con g_k la degeneración del nivel, E_k la diferencia de energía con respecto al nivel Stark inferior, k_B la constante de Boltzmann y T la temperatura. La aplicación del principio de reciprocidad requiere, por tanto, el conocimiento del diagrama de niveles de energía de Yb^{3+} en cada uno de los cristales, tal como se derivó de los análisis espectroscópicos de absorción óptica y fotoluminiscencia a 6 K, en los Capítulos 4 y 5 para los cristales $\text{NaT}(\text{WO}_4)_2$, y las referencias de $\text{Yb-NaLa}(\text{MoO}_4)_2$ ²⁰ e $\text{Yb-NaY}(\text{MoO}_4)_2$.²¹ Utilizando los valores medios de los correspondientes niveles de energía para las posiciones $2b$ y $2d$ de Yb^{3+} , se calcularon las relaciones Z_l/Z_u de Yb^{3+} en cada cristal, que están incluidas en la Tabla 6.2.

Tabla 6.2. Relación Z_l/Z_u de las funciones de partición de los niveles de la emisión láser $^2F_{5/2} \rightarrow ^2F_{7/2}$ de Yb^{3+} en los cristales tetragonales $\text{NaT}(\text{XO}_4)_2$ (NaTX).

	NaLaW	NaYW	NaLuW	NaLaMo	NaYMo
Z_l/Z_u	0.953	0.906	0.930	0.942	0.956

La Figura 6.2 muestra la comparación de la σ_{EMI} calculada y la fotoluminiscencia experimental de $^2F_{5/2} \rightarrow ^2F_{7/2}$ a temperatura ambiente para $\text{NaY}(\text{WO}_4)_2$, $\text{NaLu}(\text{WO}_4)_2$ e $\text{NaY}(\text{MoO}_4)_2$. Las diferencias que entre uno y otro perfil se observan hacia las longitudes de onda más cortas se deben a la reabsorción de los fotones emitidos. Los resultados de los máximos de las σ_{EMI} para los cristales estudiados aparecen en la Tabla 6.1. Como las σ_{ABS} , las σ_{EMI} son más elevadas en polarización π , con magnitudes proporcionales, en general, al campo del cristal en la matriz considerada, siendo el cristal $\text{NaY}(\text{WO}_4)_2$ el que proporciona la mayor σ_{EMI} entre los dobles volfratos tetragonales. Este hecho, en combinación con la mayor

²⁰M. Rico, J. Liu, J.M. Cano-Torres, A. García-Cortés, C. Cascales, C. Zaldo, U. Griebner and V. Petrov, *Appl. Phys. B*, **81**, 621 (2005).

²¹A. Schmidt, S. Rivier, V. Petrov, U. Griebner, X. Han, J.M. Cano-Torres, A. García-Cortés, M.D. Serrano, C. Cascales and C. Zaldo, *J. Opt. Soc. Am.* En prensa (Continuous wave and tunable and femtosecond mode-locked laser operation of $\text{Yb-NaY}(\text{MoO}_4)_2$) 2008.

anisotropía de $\text{NaY}(\text{WO}_4)_2$, puede suponer condiciones más favorables para la generación de emisión láser frente a $\text{NaLu}(\text{WO}_4)_2$.

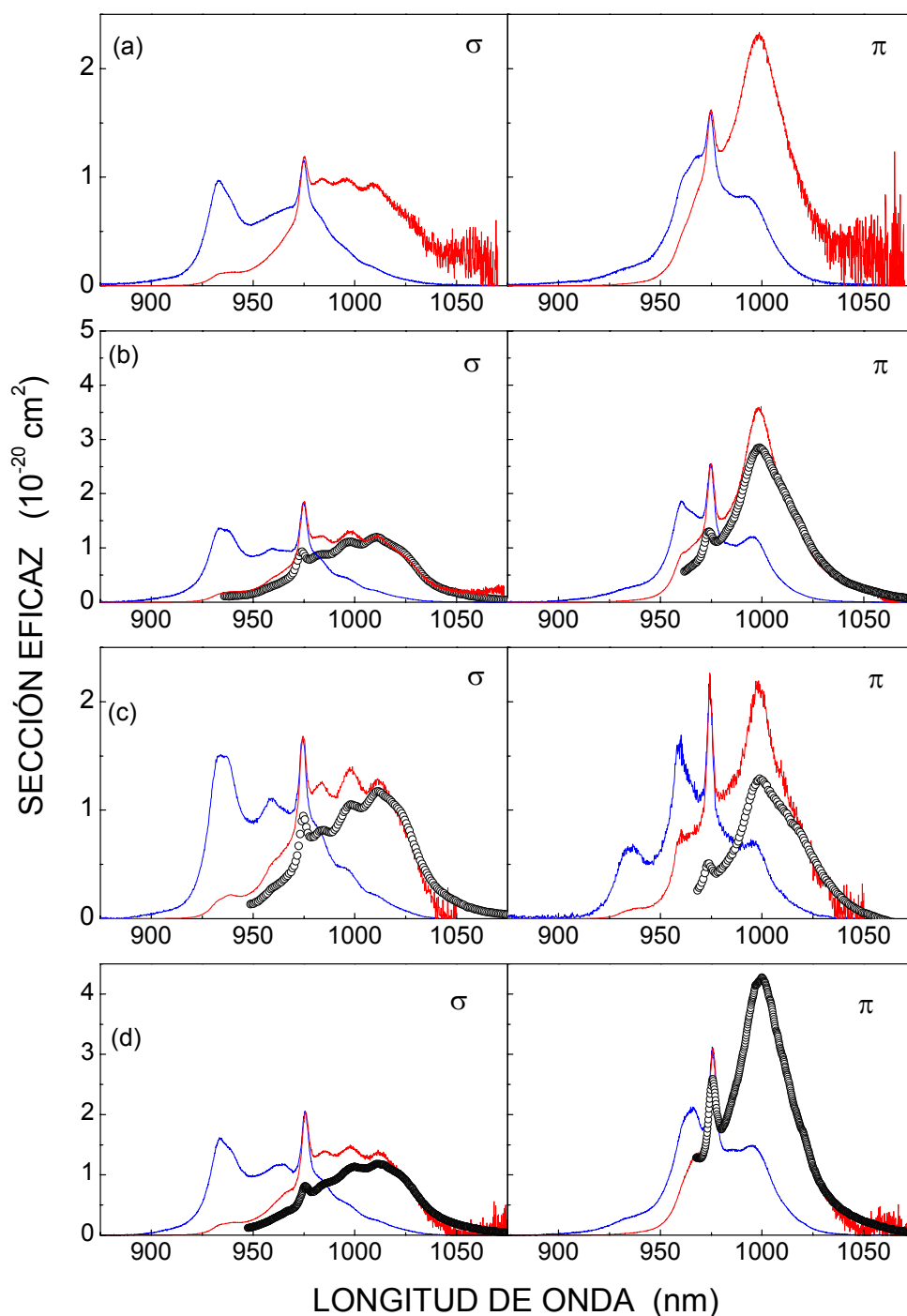


Figura 6.2. Secciones eficaces de absorción y emisión polarizadas a 300 K del Yb^{3+} en (a) $\text{NaLa}(\text{WO}_4)_2$, (b) $\text{NaY}(\text{WO}_4)_2$, (c) $\text{NaLu}(\text{WO}_4)_2$ y (d) $\text{NaY}(\text{MoO}_4)_2$, línea azul, y roja, respectivamente. Para los cristales (b), (c) y (d) se incluye la fotoluminiscencia experimental $^2\text{F}_{5/2} \rightarrow ^2\text{F}_{7/2}$ (en unidades arbitrarias) para compararla con la sección eficaz de emisión ($\lambda_{\text{exc}} = 959$ nm y 932 nm, respectivamente). $[\text{Yb}] = 1.1 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ (a), $4.52 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ (b), $4.52 \times 10^{20} \text{ at.cm}^{-3}$ (c), $3.40 \times 10^{21} \text{ at.cm}^{-3}$ (d).

La reabsorción en un sistema láser de casi-tres niveles como es el caso del Yb^{3+} complica la medida del tiempo de vida media de la fluorescencia de $^2\text{F}_{5/2}$, e incluso la utilización de cristales con niveles muy bajos de dopante no siempre resuelve el problema. Los datos que aparecen recogidos en la Tabla 6.1 los diferentes $\text{NaT}(\text{WO}_4)_2$ y $\text{NaT}(\text{MoO}_4)_2$ corresponden a medidas realizadas bien con el material pulverizado y diluido, o mediante el método del *pinhole*,²² que evita los efectos debidos a la reabsorción de la radiación. Los tiempos de vida media radiativa pueden calcularse mediante la ecuación de Füchtbauer-Ladenburg²³ a partir de las secciones eficaces de emisión promediadas e integradas,

$$\frac{1}{\tau_{\text{RAD}}} = 8\pi n^2 \int \frac{\langle \sigma_{\text{EMI}}(\nu) \rangle}{\lambda^2} d\nu \quad (\text{Ec. 6.2})$$

donde el promedio es sobre la polarización. Con índices de refracción n estimados a partir de los resultados experimentales de n_o y n_e en estos cristales, se obtienen los resultados de τ_{RAD} que aparecen en la Tabla 6.1. Se observa que los valores experimentales de τ_{EMI} de $^2\text{F}_{5/2}$ son cercanos a los τ_{RAD} calculados, esto es, que la eficiencia cuántica intrínseca es cercana a la unidad.

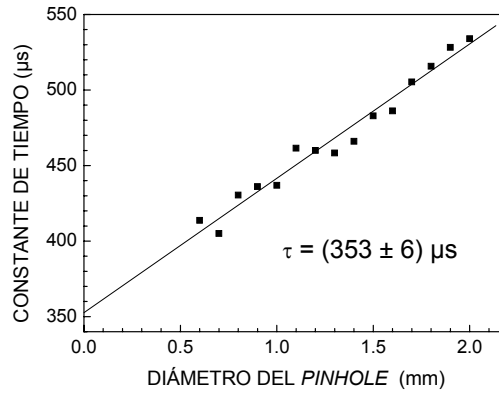


Figura 6.3. τ_{EMI} de la fluorescencia del nivel $^2\text{F}_{5/2}$ de Yb^{3+} en $\text{NaLu}(\text{WO}_4)_2$ obtenido por extrapolación a cero del diámetro del pinhole en la medida de la constantes de decaimiento medidas a 300 K.

La eficiencia del sistema láser de casi-tres niveles $^2\text{F}_{5/2} \rightarrow ^2\text{F}_{7/2}$ de Yb^{3+} tiene una dependencia crítica con la población del nivel fundamental, y los espectros de emisión no son suficientes para predecir la polarización con la que se obtendrá mayor ganancia. Una primera estimación de este aspecto, así como de la longitud de onda a la que se

²² K. Petermann, D. Fagundes-Peters, J. Johannssen, M. Mond, V. Peters, J.J. Romero, S. Kutovoi, J. Speiser and A. Giesen, *J. Cryst. Growth* **275**, 135 (2005).

²³ S.A. Payne, L.K. Smith, W.F. Krupke, *J. Appl. Phys.* **77**, 4274 (1995)

prevé la oscilación láser se deriva del cálculo de la sección eficaz de ganancia, σ_{GAN} , según la expresión $\sigma_{\text{GAN}}(\lambda) = \beta\sigma_{\text{EMI}}(\lambda) - (1-\beta)\sigma_{\text{ABS}}(\lambda)$, donde β indica la proporción de inversión de población, o proporción de iones Yb^{3+} en el estado excitado con respecto a la densidad total de los mismos. Las Figuras 6.4, 6.5 y 6.6 muestran la sección eficaz de ganancia para Yb^{3+} en $\text{NaY}(\text{WO}_4)_2$, $\text{NaLu}(\text{WO}_4)_2$ y $\text{NaY}(\text{MoO}_4)_2$, respectivamente, suponiendo valores de β entre 0.1 y 0.4, en las polarizaciones σ y π .

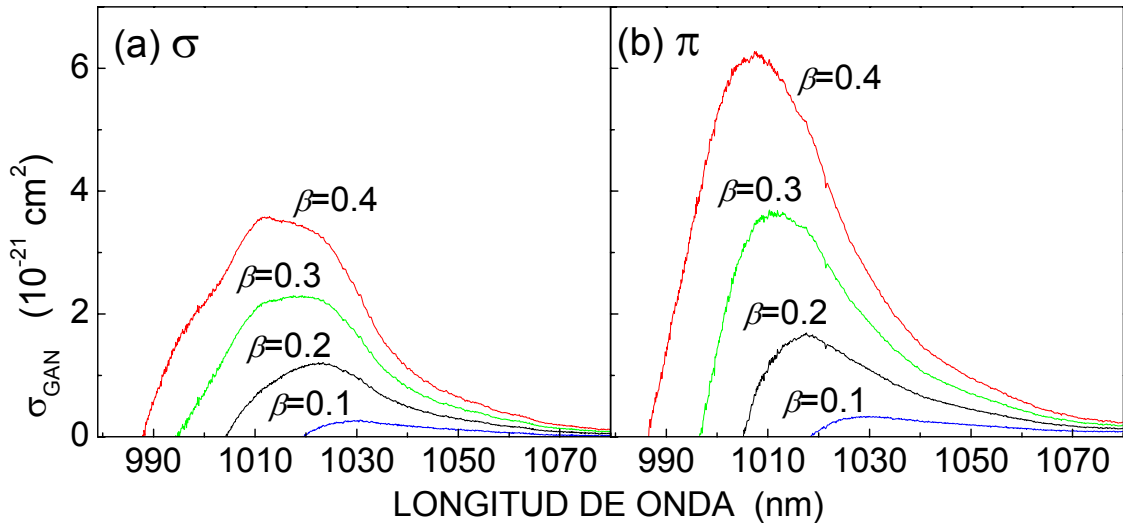


Figura 6.4. Sección eficaz de ganancia calculada σ_{GAN} de $\text{Yb-NaY}(\text{WO}_4)_2$ para diferentes proporciones de inversión de población β en las polarizaciones σ (a) y π (b).

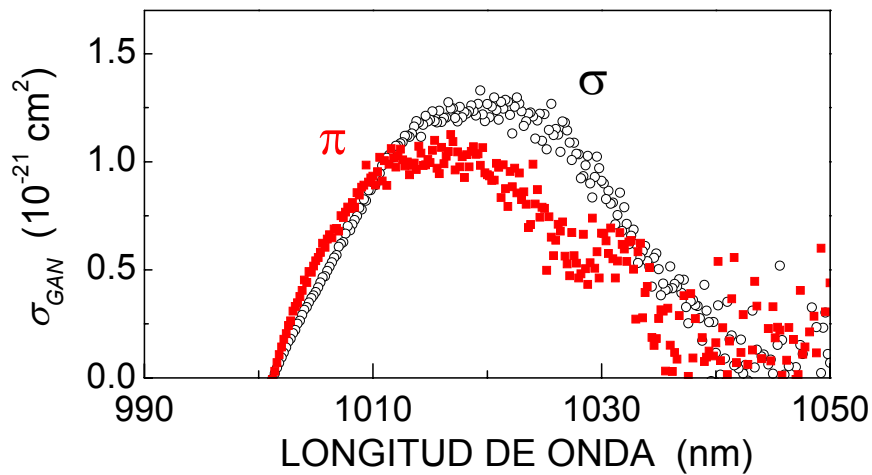


Figura 6.5. Sección eficaz de ganancia calculada σ_{GAN} de $\text{Yb-NaLu}(\text{WO}_4)_2$ para la proporción de inversión de población $\beta = 0.2$ en las polarizaciones σ y π .

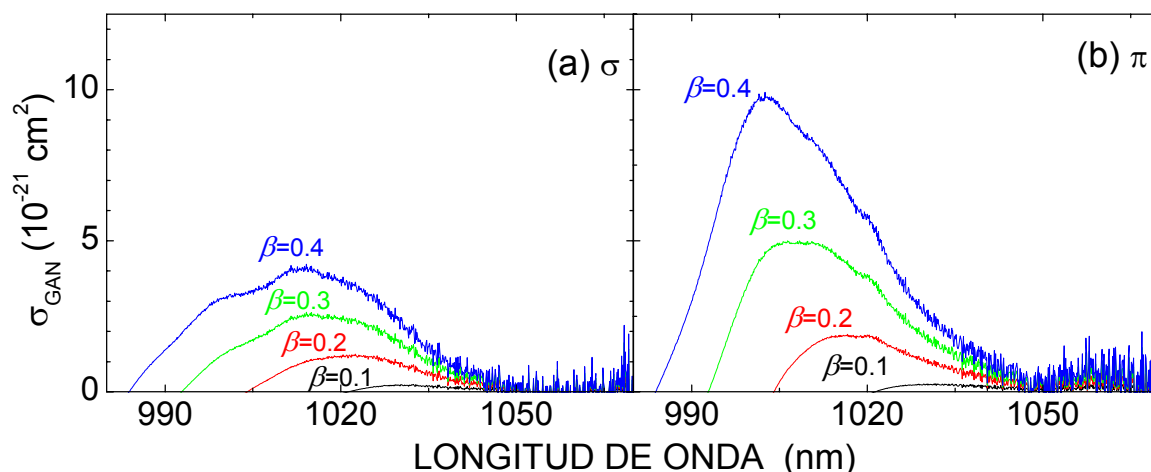


Figura 6.6 Sección eficaz de ganancia calculada σ_{GAN} de $\text{Yb-NaY}(\text{MoO}_4)_2$ para diferentes proporciones de inversión de población β en las polarizaciones σ (a) y π (b).

En los cristales estudiados se observa que la longitud de onda a la que se espera oscilación láser, en ausencia de elementos que seleccionen la frecuencia dentro de la cavidad, se hace algo más corta al aumentar β , en ambas polarizaciones. Para una misma β se prevén longitudes de onda de emisión láser más cortas para la polarización π . En general, las secciones de ganancia para bajas inversiones de población (tal como se espera en láseres en régimen continuo) son bastante similares en las dos polarizaciones, y de las figuras de σ_{GAN} será difícil asegurar cual de ellas será la dominante.

6.2. Operación láser de Yb^{3+} en los cristales desordenados $\text{NaT}(\text{WO}_4)_2$, $\text{T} = \text{La}^{3+}, \text{Y}^{3+}, \text{Lu}^{3+}$, y $\text{NaT}(\text{MoO}_4)_2$, $\text{T} = \text{La}^{3+}, \text{Y}^{3+}$

Los experimentos de operación láser en los cristales de dobles volfratos y dobles molibdatos dopados con Yb^{3+} tienen un doble objetivo:

- establecer el rango de sintonía de la emisión láser que proporciona el desorden estructural del cristal, en cada caso.
- la obtención de pulsos láser ultracortos, con duraciones por debajo de los 100 fs.

El estudio del comportamiento de las diferentes matrices dopadas con Yb^{3+} es importante con fines comparativos. Las secciones eficaces de absorción, de emisión y anchuras de la banda de ganancia diferenciadas que éstas han mostrado, en combinación

con la calidad específica de cada cristal, constituye una indicación de previsibles variaciones en el potencial láser en este grupo de cristales. Dado que las mejores perspectivas corresponden a $\text{Yb-NaY}(\text{WO}_4)_2$, se van a detallar los experimentos que se han llevado a cabo con este cristal y los resultados de los mismos. En paralelo se hará referencia a los correspondientes datos para los restantes cristales con Yb^{3+} estudiados.

Inicialmente se determinaron los parámetros característicos de la operación en cada cristal utilizando un láser de Ti-zafiro como fuente de bombeo. Después los experimentos se realizaron en cavidades bombeadas directamente por láseres de diodo. La mayor divergencia de la emisión con láseres de diodo obliga al uso de ópticas de conformado y focalización del haz, incluso cuando éste es guiado a través de fibra óptica, y como consecuencia del peor ajuste de modos cabe esperar que los rendimientos sean inferiores a los obtenidos en las mismas condiciones con bombeo de Ti-zafiro.

6.2.1. Operación láser mediante bombeo con láser de Ti-zafiro

6.2.1.1. Eficiencia de la operación láser

La operación láser en continuo de los cristales $\text{Yb-NaT}(\text{XO}_4)_2$ se estudió en una cavidad óptica en forma de Z de cuatro espejos, astigmáticamente compensados, tal como se describe en 2.10.2.1, y cuyo esquema aparece dibujado en la Figura 2.15a. El espejo dicróico M2 utilizado se seleccionó entre un conjunto de espejos diseñados específicamente para adaptarse a las diferentes longitudes de onda del cristal en estudio.

Los cristales utilizados en los experimentos láser se cortaron y pulieron en láminas plano-paralelas con el eje c contenido en el plano (muestras cortadas perpendicularmente al eje a) para de este modo realizar el bombeo en las polarizaciones σ y π , que siempre tuvo la misma polarización que el láser. En ningún caso se realizó un enfriamiento específico del cristal.

Los cristales de $\text{Yb-NaY}(\text{WO}_4)_2$ tenían todos la misma concentración en Yb^{3+} , $4.52 \times 10^{20} \text{ at.cm}^{-3}$, pero de diferentes espesores $L = 0.72, 1.09$ y 1.51 mm . El mejor resultado en la eficiencia láser se obtuvo para la muestra de mayor espesor. En la Figura 6.7(I) se observa, para la muestra de $L = 1.51 \text{ mm}$, cómo varía la absorción del haz de

bombeo en función de la potencia del haz de bombeo incidente. La absorción de esta muestra es del 60% y 75% para las polarizaciones σ y π , respectivamente. En ausencia de emisión láser se observa una fuerte disminución en la absorción (efecto denominado en inglés *bleaching*) al incrementarse la potencia de bombeo. La emisión láser produce un efecto de reciclaje, recuperándose la absorción del bombeo, y eliminándose casi por completo la saturación en la absorción. La recuperación se incrementa al disminuir la transmisión del espejo de salida, T_{OC} . Este hecho se explica debido a que al disminuir T_{OC} se aumenta la intensidad intracavidad, aumentándose con ello el efecto de reciclado, lo que incrementa la absorción. En régimen de emisión láser, para todos los valores de T_{OC} la absorción es prácticamente constante con la potencia de bombeo.

Las Figuras 6.7(II) a 6.7(IV) muestran el efecto de la potencia del haz de bombeo de Ti-zafiro en la absorción, sin y con operación láser, y con diferentes T_{OC} en algunos de los cristales tetragonales dopados con Yb^{3+} , dobles volfratos $\text{NaLu}(\text{WO}_4)_2$, y dobles molibdatos $\text{NaLa}(\text{MoO}_4)_2$ y $\text{NaY}(\text{MoO}_4)_2$.

Continuando con $\text{Yb-NaY}(\text{WO}_4)_2$, se obtuvo operación láser en régimen continuo tanto en polarización σ como en π . Los resultados obtenidos en π fueron mejores que en σ para las tres muestras empleadas, es decir, el umbral fue menor y la potencia de salida P_{MAX} y la eficiencia láser η^A (como pendiente de la relación de potencia emitida frente a la absorbida) mayores. Este hecho puede explicarse por la mayor sección eficaz de ganancia en polarización π que presenta este cristal, véase la sección anterior. La P_{MAX} conseguida con polarización π con la muestra de 1.51 mm fue de 463 mW ($T_{OC} = 3\%$), para una potencia absorbida de 866 mW. La eficiencia η fue de 69.4 % con este espejo y llegó hasta el 74.6 % para $T_{OC} = 5\%$. La longitud de onda de la emisión láser es mayor al disminuir T_{OC} , tal como puede predecirse de la Figura 6.4 con las secciones eficaces de ganancia láser, un efecto típico de los láseres de tres niveles. La Figura 6.8 y la Tabla 6.3 recogen estos resultados para $\text{Yb-NaY}(\text{WO}_4)_2$.

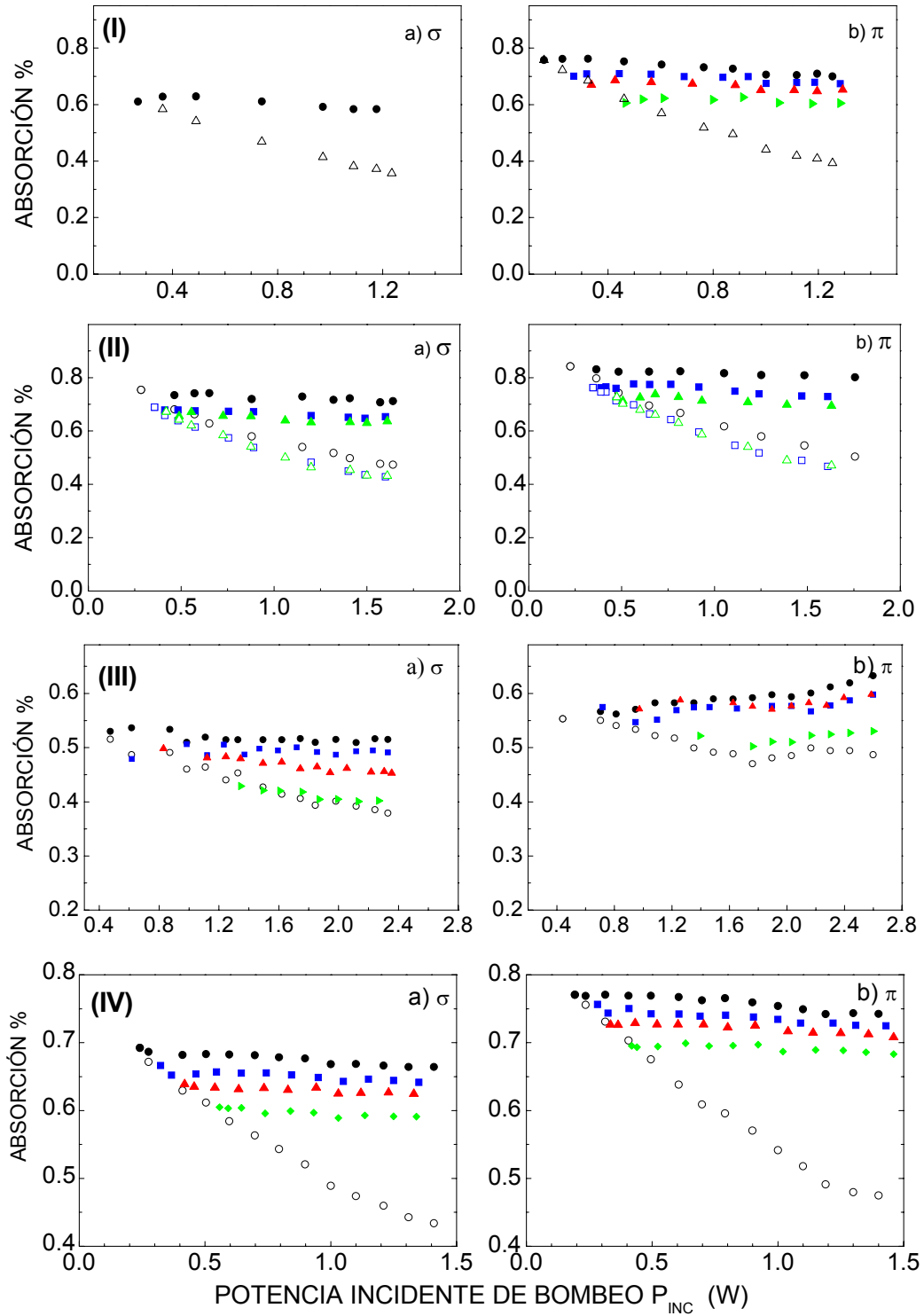


Figura 6.7. Porcentaje absorbido del bombeo frente a la potencia incidente en cristales $\text{NaT}(\text{XO}_4)_2$ dopados con Yb: (I) $\text{NaY}(\text{WO}_4)_2$, (II) $\text{NaLu}(\text{WO}_4)_2$, (III) $\text{NaLa}(\text{MoO}_4)_2$, (IV) $\text{NaY}(\text{MoO}_4)_2$, con operación láser (símbolos llenos), y con lásero interrumpido (símbolos vacíos), en polarizaciones σ y π , para diferentes valores de la transmisión en el espejo de salida: $T_{\text{OC}} = 1\%$ círculos negros, 3% cuadrados azules, 5% triángulos rojos y 10% triángulos verdes. Las concentraciones en Yb^{3+} , $[\text{Yb}]$, y los espesores L correspondientes son los aparecen la Tabla 6.1.

Las medidas análogas en los demás cristales tetragonales $\text{NaT}(\text{XO}_4)_2$ han mostrado que en todos los casos la polarización π proporciona resultados ligeramente mejores que los correspondientes a la σ . Ésta es, además, la polarización que se produce espontáneamente en ausencia de elementos que seleccionen la polarización dentro de la cavidad. Las Figuras 6.9 (I)-(III) presentan los resultados de las eficiencias η^A para cristales de $\text{Yb-NaLu}(\text{WO}_4)_2$, $\text{Yb-NaLa}(\text{MoO}_4)_2$ e $\text{Yb-NaY}(\text{MoO}_4)_2$. La Tabla 6.4 proporciona las características de la operación láser en continuo obtenida bajo bombeo del láser de Ti-zafiro para los cristales dobles volfratos y dobles molibdatos tetragonales $\text{Yb-NaT}(\text{XO}_4)_2$ estudiados.

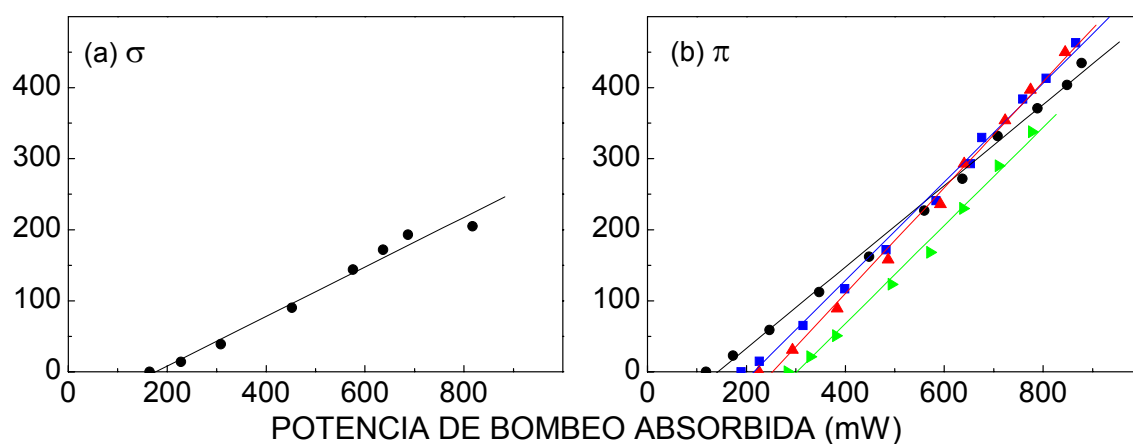


Figura 6.8. Potencia de salida frente a la potencia de bombeo absorbida a 974.7 nm de la operación láser en continuo del cristal $\text{Yb-NaY}(\text{WO}_4)_2$ con 1.51 mm de grosor y $[\text{Yb}] = 4.52 \times 10^{20} \text{ at} \times \text{cm}^{-3}$. A la izquierda se muestran los resultados en polarización σ , y a la derecha en polarización π con diferentes valores de la transmisión del espejo de salida, $T_{OC} = 1\%$ (círculos negros), 3% (cuadrados azules), 5% (triángulos rojos) y 10% (triángulos verdes). Los ajustes lineales dan las eficiencias láser obtenidas con cada T_{OC} .

Tabla 6.3. Parámetros láser obtenidos en el cristal de $\text{Yb-NaY}(\text{WO}_4)_2$ de espesor 1.51 mm y $[\text{Yb}] = 4.52 \times 10^{20} \text{ at} \cdot \text{cm}^{-3}$, bombeado un láser de Ti-zafiro, y para diferentes valores de transmisión del espejo de salida, T_{OC} . η es la eficiencia láser y λ_L la longitud de onda de emisión.

T_{OC} (%)	η (%)		λ_L (nm)		Potencia umbral (mW)		Máxima potencia de salida (mW)	
	π	σ	π	σ	π	σ	π	σ
1	57.2	34.9	1044.6	1036.8	119	164	435	205
3	69.4	-	1031.5	-	189	-	463	-
5	74.6	-	1026.9	-	226	-	450	-
10	69.1	-	1021.2	-	283	-	338	-

Tabla 6.4. Resultados de eficiencia de operación láser a temperatura ambiente de dobles volframatos y dobles molibdatos tetragonales desordenados $\text{NaT}(\text{XO}_4)_2$ dopados con Yb^{3+} . Generalmente los mejores resultados se han obtenido en la polarización π aquí incluida. [Yb]: Concentración de Yb^{3+} en el cristal, L: espesor del cristal, λ_P : longitud de onda de bombeo, T_{OC} : transmisión del espejo de salida para máxima potencia de salida P_{MAX} , P_U : potencia a nivel umbral, λ_L : longitud de onda de emisión laser. Rango de sintonizabilidad con filtro birrefringente: $\Delta\lambda_{FWHM}$ ancho a media altura y $\Delta\lambda_U$ a nivel umbral, η : eficiencia de la operación láser como pendiente de la relación entre la potencia emitida frente a la absorbida (η^I se refiere a la relación con respecto a la potencia incidente P^I).

Bombeo con laser de Ti:zafiro – Polarización π					
Material	NaLaW	NaYW	NaLuW	NaLaMo	NaYMo
[Yb] (10^{20}cm^{-3}) /L (mm)	1.1 / 3.4	4.52 / 1.514	7.46 / 1.16	3.08 / 2.59	2.36 / 3.197
T_{OC} (%)	1.1	5	5	1.1	5
λ_P (nm)	976.6	974.7	974	976.7	968
ABS (%)	35	77-65	76-69	57-63	77-75
η (%)	30.5	74.6	60.9	27.5	63
λ_L (nm)	1034	1026.9	1026.8	1039.5	1027.7
P_U (mW)	100	226	270	240	240
P_{MAX} (mW)	205	450	463	400	480
$\Delta\lambda_{FWHM}$ (nm)	25	47	30	33	40
λ_U (nm)	1017-1057	1003-1073	1010-1055	1016-1064	1005-1059
$\Delta\lambda_U$ (nm)	40	70	45	48	54

Bombeo con laser de diodo – Polarización π				
Material	NaLaW	NaYW	NaLaMo	NaYMo
[Yb] (10^{20}cm^{-3}) /L (mm)	1.1 / 3.4	4.52 / 1.514	3.08 / 2.59	2.36 / 3.197
InGaAs	7 W	4.7 W	7 W	4.7 W
T_{OC} (%)	1	1	1	5
λ_P (nm)	≈ 976		≈ 976	≈ 965
η (%)	6.3 ^I	30	14.1 ^I	38.6
λ_L (nm)	1031	1043	1035	1021.6
P_U (mW)	900 ^I	410	300	
P_{MAX} (mW)	330	180	900	170

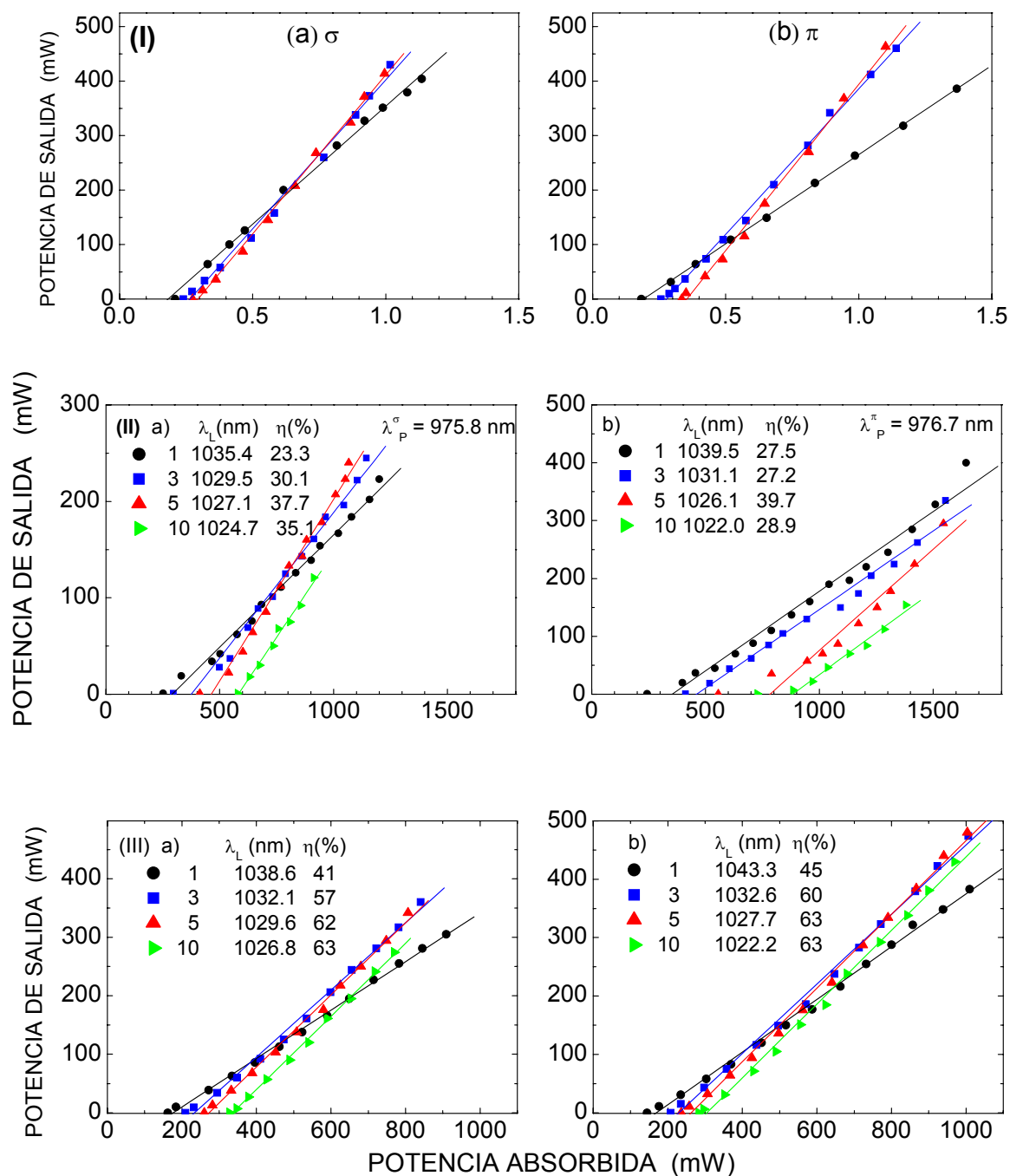


Figura 6.9. Potencia de salida frente a la potencia de bombeo absorbida de la operación láser en continuo de los cristales dopados con Yb^{3+} $\text{NaT}(\text{XO}_4)_2$: (I) $\text{NaLu}(\text{WO}_4)_2$, (II) $\text{NaLa}(\text{MoO}_4)_2$, (III) $\text{NaY}(\text{MoO}_4)_2$. A la izquierda se muestran los resultados en polarización σ , y a la derecha en polarización π con diferentes valores de la transmisión del espejo de salida, $T_{OC} = 1\%$ (círculos negros), 3% (cuadrados azules), 5% (triángulos rojos) y 10% (triángulos verdes). Los ajustes lineales dan las eficiencias láser η obtenidas con cada T_{OC} . Otros datos sobre estos cristales están incluidos en la Tabla 6.1.

6.2.1.2. Rango de sintonía de la emisión láser

El rango de sintonía de la emisión láser se estudió con la misma configuración de la cavidad, mediante la inserción de un filtro birrefringente de dos planos, denominado filtro de Lyot, bajo ángulo de Brewster, cerca del espejo de salida en la disposición que se indicó en el esquema de la Figura 2.15a. La Figura 6.10 muestra los resultados obtenidos con $T_{OC} = 1\%$ para el cristal de $\text{Yb-NaY}(\text{WO}_4)_2$. La polarización π proporciona potencias de emisión mas altas, y un rango más extenso de sintonía, 69.3 nm, desde 1003.7 hasta 1073.0 nm, con FWHM de 47 nm.

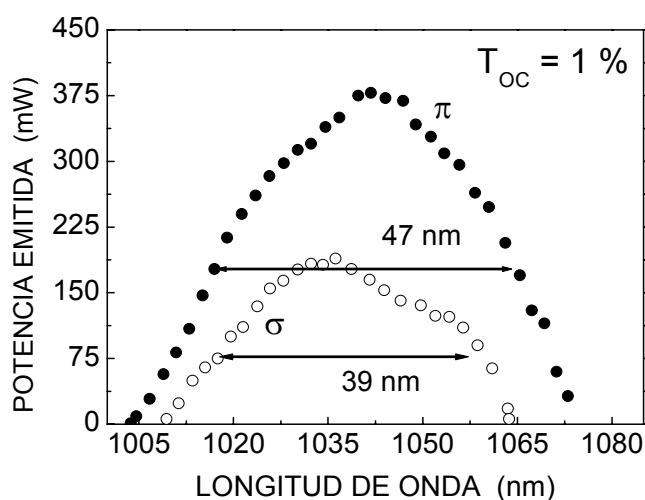


Figura 6.10. Curvas de sintonía de la emisión láser para el cristal láser $\text{Yb-NaY}(\text{WO}_4)_2$ con espesor 1.51 mm y $[\text{Yb}] = 4.52 \times 10^{20} \text{ at.cm}^{-3}$. La potencia incidente es $\approx 1.33 \text{ W}$ y $T_{OC} = 1\%$.

Las características de las curvas de sintonía obtenidas con los restantes cristales son similares, esto es, siempre muestran potencias de salida más elevadas y rangos más extensos en polarización π que en σ . Las Figuras 6.11 (a)-(c) muestran las curvas de sintonía de algunos de los restantes cristales $\text{Yb-NaT}(\text{XO}_4)_2$. $\text{Yb-NaY}(\text{MoO}_4)_2$ muestra sintonía en continuo desde 1005 a 1059 nm (FWHM=40 nm), algo inferior a la correspondiente al cristal $\text{Yb-NaY}(\text{WO}_4)_2$, a pesar de que sus secciones eficaces de absorción, emisión y ganancia son las más altas de todo el conjunto de cristales estudiados, véase la Tabla 6.1, y en cualquier caso superiores a las de éste último doble volframato. Cabe pensar que la propia calidad del cristal puede estar afectando estos resultados.^{17,18}

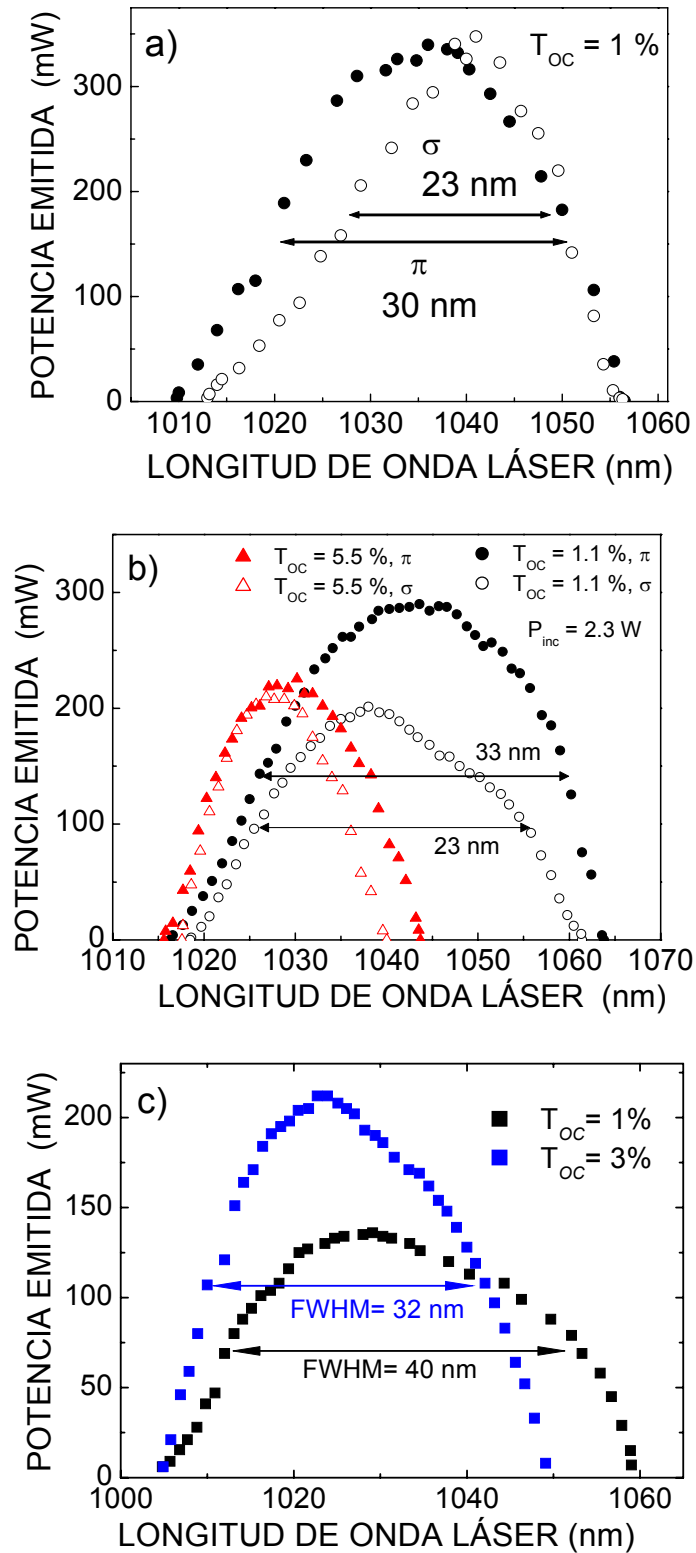


Figura 6.11. Curvas de sintonía de la emisión láser para los cristales $\text{Yb-NaT}(\text{XO}_4)_2$: a) $\text{Yb-NaLu}(\text{WO}_4)_2$, b) $\text{Yb-NaLa}(\text{MoO}_4)_2$, y c) $\text{Yb-NaY}(\text{MoO}_4)_2$, con diferentes T_{OC} : 1 %, círculos negros, 3 %, cuadrados azules y 5 %, triángulos rojos. Los símbolos llenos corresponden a la polarización π , y los vacíos a σ .

6.2.1.3. Generación de pulsos láser ultracortos

El amplio rango de sintonía de la emisión láser observado con los cristales $\text{Yb-NaT}(\text{XO}_4)_2$ es un resultado muy prometedor, que indica el potencial de estos cristales para generar pulsos láser ultracortos por técnicas de anclaje pasivo de modos.

Los detalles relativos a los experimentos con cada uno de los cristales estudiados se han descrito en las correspondientes publicaciones: $\text{Yb-NaY}(\text{WO}_4)_2$,²⁴ $\text{Yb-NaLu}(\text{WO}_4)_2$,²⁵ $\text{Yb-NaY}(\text{MoO}_4)_2$.²⁶ En todos los casos se utilizó la misma cavidad en Z anteriormente empleada en el estudio del rango de sintonía, y el bloqueo pasivo de modos se llevó a cabo mediante elemento modulador, un absorbente saturable semiconductor SESAM, situado al final de uno de los brazos, tal como se indica en el esquema de la Figura 2.15(b). Las características del SESAM son las que se han descrito en la sección 2.10.2.1.

El cristal de $\text{Yb-NaY}(\text{WO}_4)_2$ con $L=1.51$ mm e $[\text{Yb}]=4.52 \times 10^{20}$ at.cm^{-3} orientado en polarización π fue el que se utilizó para la generación de los pulsos ultracortos. Como espejo de salida se usó el de $T_{OC} = 1\%$, y los dos prismas SF10 de Brewster utilizados para la compresión intracavidad tenían una separación de 37 cm. La longitud de la cavidad corresponde a una frecuencia de repetición de 96 MHz.

Optimizando la dispersión de la velocidad de grupo dentro de la cavidad, esto es, disponiendo adecuadamente los prismas en su interior, se obtuvieron pulsos láser con duración de 67 fs (la forma del pulso es del tipo sech^2 , Tabla 1.4). Esta duración pudo reducirse aún más, hasta 53 fs, mediante una compresión adicional, externa a la cavidad, empezando desde el punto donde la compresión intracavidad -la posición del par de prismas-, dio resultados óptimos. Para este propósito se utilizó otro par de prismas SF10 análogo al primero para compensar la desviación espacial de las componentes espectrales del pulso, y otro tercer par de prismas del mismo tipo, separados 29 cm de vértice a vértice, se empleó en un doble paso para la compresión adicional. La traza de autocorrelación de los pulsos ultracortos de menor duración obtenidos aparece en la Figura 6.12, e insertado en la misma Figura se muestra su correspondiente espectro. El

²⁴A. García-Cortés, J.M. Cano-Torres, M.D. Serrano, C. Cascales, C. Zaldo, S. Rivier, X. Mateos, U. Griebner and V. Petrov, *IEEE J. Quantum Electron.* **43**, 758 (2007).

²⁵A. García-Cortés, J.M. Cano-Torres, X. Han, C. Cascales, C. Zaldo, X. Mateos, S. Rivier, U. Griebner, V. Petrov, and F.J. Valle. *J. Appl. Phys.* **101**, 063110 (2007).

²⁶A. Schmidt, S. Rivier, V. Petrov, U. Griebner, X. Han, J.M. Cano-Torres, A. García-Cortés, M.D. Serrano, C. Cascales and C. Zaldo, *J. Opt. Soc. Am.* En prensa (Continuous wave and tunable and femtosecond mode-locked laser operation of $\text{Yb-NaY}(\text{MoO}_4)_2$) 2008.

producto del ancho espectral (medido en Hz) y ancho temporal (en segundos), $\tau \times \Delta\nu$ es 0.513, todavía superior al límite de Fourier^{27,28} para un pulso de tipo sech^2 , que es 0.314. La potencia de salida fue de 91 mW.

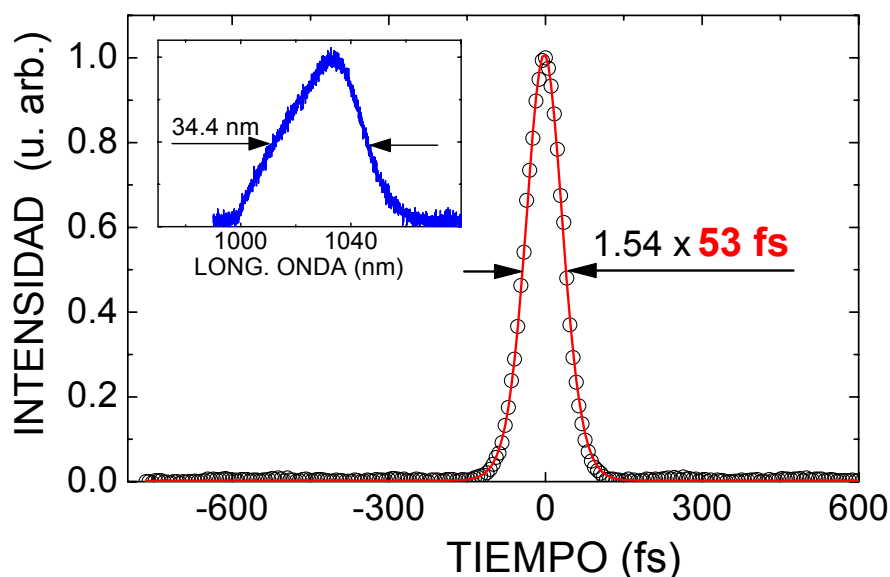


Figura 6.12. Trazo de autocorrelación de los pulsos de menor duración obtenidos mediante bloqueo de modos con el cristal láser $\text{Yb-NaY}(\text{WO}_4)_2$. Insertado en la misma gráfica se muestra el espectro de los pulsos.

Con el cristal $\text{Yb-NaLu}(\text{WO}_4)_2$, cuyas características están incluidas en la Tabla 6.1, utilizando el espejo de salida con $T_{OC} = 1 \%$ se llegaron a obtener pulsos con duración de 90 fs (FWHM asumiendo para el pulso la forma sech^2), con potencia de salida media de 50 mW, o bien pulsos más largos, con potencia media de salida de 130 mW. En ambos casos el espectro de salida está centrado en 1040 nm. La intensidad de la traza de autocorrelación con el ajuste correspondiente, así como el espectro de los pulsos más cortos aparecen en la Figura 6.13. El producto $\tau \times \Delta\nu$ es 0.344, que es ligeramente superior al límite de Fourier para los pulsos de tipo sech^2 .

²⁷ K. L. Sala, G. A. Kenney-Wallace, G. E. Hall, *IEEE J. Quant. Electron.* **16**, 990 (1980).

²⁸ *Femtosecond Laser Pulses. Principles and Experiments*, Ed. C. Rulliere, 2005. ISBN 0-387-01769-0 <http://www.springer.com/0-387-01769-0>

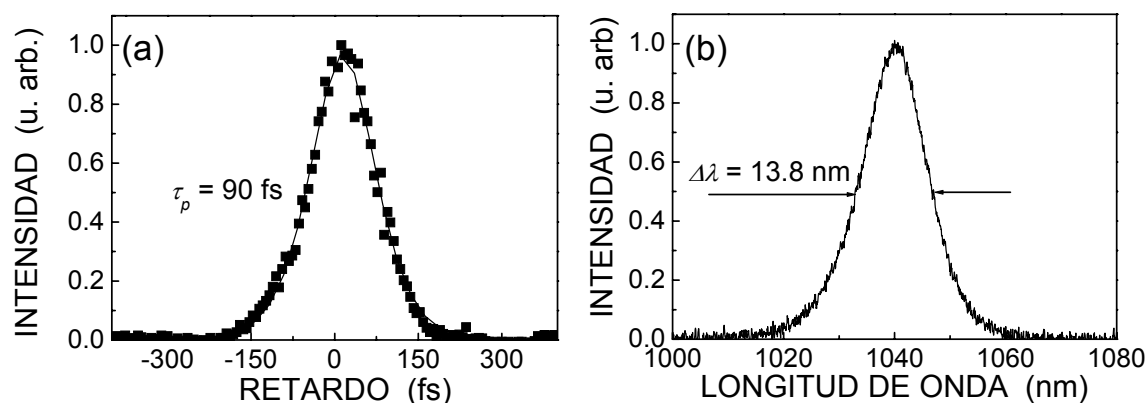


Figura 6.13. (a) Traza de autocorrelación con su correspondiente ajuste (forma del pulso sec^2) y (b) espectro, del cristal láser $\text{Yb-NaLu}(\text{WO}_4)_2$. τ es la duración del pulso

En los experimentos con $\text{Yb-NaY}(\text{MoO}_4)_2$ (con $L = 1.73$ mm e $[\text{Yb}] = 2.16 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$), cuando no se utilizan los prismas dentro de la cavidad en la que se realiza el bloqueo de modos, el cristal láser opera en el régimen de los picosegundos (ps), con frecuencia de repetición de pulsos de 94 MHz. Se obtuvieron así pulsos con duración de 1.74 ps, centrados en 1020 nm, con una potencia máxima emitida de 193 mW, cuando se utilizó el espejo de salida con transmisión $T_{OC} = 3\%$. La Figura 6.14(a) muestra la función de correlación y el correspondiente espectro de emisión. La anchura de este espectro, $\text{FWHM} = 8.4$ nm, podría soportar pulsos de duración mucho más reducida, lo que significa que la duración de los pulsos experimentalmente obtenidos en el régimen de ps excede el límite de Fourier en un factor de 10.

La operación en el régimen de fs supuso la optimización de la cavidad, insertando dos prismas de Brewster LaFN28 separados 45 cm en el brazo del espejo de salida. La frecuencia de repetición de pulso resultante fue de 90 MHz. La FWHM del pulso más corto corresponde a 91 fs, con una potencia promedio de 20 mW, con transmisión $T_{OC} = 1\%$ en el espejo de salida. El espectro de emisión correspondiente está centrado en 1026 nm, con una anchura de 12.8 nm. El producto $\tau \times \Delta\nu$ es 0.33, todavía ligeramente superior al límite por transformada de Fourier. La traza de autocorrelación, con su correspondiente ajuste, y el espectro del pulso más corto se muestran en la Figura 6.14(b). Utilizando el espejo de salida con transmisión $T_{OC} = 5\%$ la potencia emitida pudo aumentarse hasta 125 mW, con pulsos con duración algo superior, 117 fs.

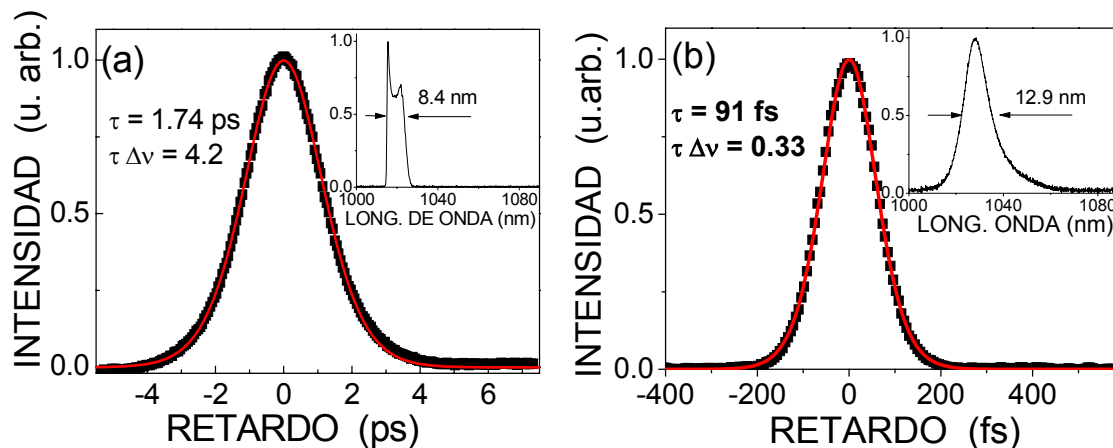


Figura 6.14. Traza de autocorrelación con su correspondiente ajuste (forma del pulso sech^2), (espectro del pulso en el inset), del cristal láser $\text{Yb-NaY}(\text{MoO}_4)_2$: (a) en el régimen de picosegundos; (b) en el régimen de femtosegundos. τ es la duración del pulso, $\tau \Delta \nu$ es el producto de la anchura espectral por la duración del pulso.

Estos últimos resultados corresponden al primer cristal doble molibdato dopado con Yb^{3+} en el que se ha conseguido mediante anclaje pasivo de modos la generación de pulsos láser con duraciones inferiores a los 100 fs. Se trata de resultados comparables a los alcanzados con los cristales dobles volframatos $\text{Yb-NaLu}(\text{WO}_4)_2$, según se ha visto, y también con $\text{Yb-NaGd}(\text{WO}_4)_2$.¹⁸ Las duraciones más cortas de pulsos en láseres de Yb^{3+} en todo el grupo de cristales desordenados estudiados son las obtenidas con el cristal doble volframato $\text{Yb-NaY}(\text{WO}_4)_2$, 53 fs. Por debajo de esta última duración, sólo están descritos hasta el momento unos pocos láseres de Yb^{3+} : vidrios fosfatos²⁹, LuVO_4 bombeado con un láser de Ti-zafiro,³⁰ y CaGdAlO_4 bombeado con diodo.³¹

La Tabla 6.5 resume los parámetros de operación láser en régimen de fs de los cristales desordenados $\text{Yb-NaT}(\text{XO}_4)_2$ estudiados.

²⁹ C. Hönniger, R. Paschotta, M. Graf, F. Morier-Genoud, G. Zhang, M. Moser, S. Biswal, J. Nees, A. Braun, G. A. Mourou, I. Johannsen, A. Giesen, W. Seeber, and U. Keller, *Appl. Phys. B* **69**, 3 (1999).

³⁰ S. Rivier, X. Mateos, J. Liu, V. Petrov, U. Griebner, M. Zorn, M. Weyers, H. Zhang, J. Wang, M. Jiang, *Opt. Exp.*, **14**, 11668 (2006).

³¹ Y. Zaouter, J. Didierjean, F. Balembois, G. L. Leclerc, F. Druon, P. Georges, J. Petit, P. Goldner, and B. Viana, *Opt. Lett.* **31**, 119 (2006).

Tabla 6.5. Características de la operación láser en régimen de femtosegundos, mediante bloqueo pasivo de modos, en cristales desordenados $\text{NaT}(\text{XO}_4)_2$. τ es la duración del pulso y $\Delta\lambda$ su anchura espectral (FWHM del pulso sech^2), λ_L es la longitud de onda de la emisión láser, y P_{EMI} la potencia emitida.

	$\text{Yb-NaLu}(\text{WO}_4)_2$	$\text{Yb-NaY}(\text{WO}_4)_2$	$\text{Yb-NaY}(\text{MoO}_4)_2$
τ (fs)	90	53	91
$\Delta\lambda$ (nm)	13.8	34.4	12.9
$\tau \times \Delta\nu$	0.344	0.51	0.33
λ_L (nm)	1040	1035	1026
P_{EMI} (mW)	50	91	20

6.2.2. Operación láser con bombeo de láser de diodo. Generación de pulsos de fs

A la vista del potencial que bajo bombeo de Ti-zafiro muestran los cristales desordenados $\text{Yb-NaT}(\text{XO}_4)_2$ como láseres con operación en régimen de fs mediante bloqueo pasivo de modos, se consideró de gran interés para desarrollos adicionales con ellos el estudio de su operación láser con bombeo de láseres de diodo semiconductores.

La muestra del cristal de $\text{Yb-NaY}(\text{WO}_4)_2$ utilizada para estos experimentos con bombeo por diodo láser es la misma con la que se obtuvieron los mejores resultados con bombeo mediante Ti-zafiro (cristal cortado de forma que su eje c quede paralelo a la polarización del haz de bombeo, con $L=1.51$ mm, y $[\text{Yb}]=4.52 \times 10^{20}$ at.cm⁻³). El esquema de la cavidad en Z utilizada es el que aparece en la Figura 2. 15(b). El cristal no se sometió a ningún tipo de enfriamiento especial. La longitud de onda central del espectro de salida del diodo láser con anchura de 4 nm puede sintonizarse entre 960 y 980 nm por medio de la temperatura de operación. Este rango espectral solapa bien con la absorción del cristal $\text{Yb-NaY}(\text{WO}_4)_2$, como puede observarse en la Figura 6.2(c). Se eligió la polarización π , que dio mejores resultados que la σ con bombeo con Ti-zafiro.

Los experimentos se realizaron en dos regímenes diferentes, uno cuasi-continuo empleando un *chopper* (un dispositivo mecánico que interrumpe un haz de radiación a intervalos regulares de tiempo) con un porcentaje de tiempo en el que el *chopper* deja pasar el haz láser del 25% y el otro verdaderamente continuo, sin *chopper*.

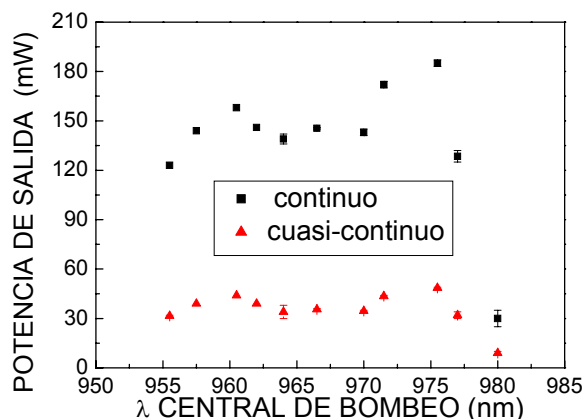


Figura 6.15. Potencia de salida frente a la longitud de onda central de bombeo para una potencia de bombeo fija de 1.6 W en el caso de régimen continuo y 400 mW en el régimen cuasi-continuo (con *chopper*), y para una T_{OC} del espejo de salida del 1%.

Tanto en régimen cuasi-continuo como en régimen continuo, la dependencia de la potencia emitida con la longitud de onda central de bombeo para una transmisión del espejo de salida del 1% no resultó ser muy importante, véase la Figura 6.15. Por tanto, se eligió la longitud de onda de bombeo de 961 nm, que corresponde a una temperatura de operación del diodo de 18.4 °C, que garantiza una elevada potencia de bombeo, un incremento en la vida de funcionamiento del diodo láser, y estabilidad espectral de la emisión láser del diodo.

La Figura 6.16 muestra el porcentaje de la luz de bombeo absorbida por la muestra para diferentes potencias de bombeo del diodo láser, y en los dos regímenes empleados. Para baja potencia de bombeo la absorción es del 67% en los dos casos. A medida que aumenta la potencia de bombeo se observa claramente una saturación en la absorción, que es mayor en el caso del régimen verdaderamente continuo, donde la absorción varía desde el 57% hasta el 67%. Esta saturación en la absorción sólo se elimina parcialmente por el efecto de reciclaje que se produce cuando el cristal genera la emisión láser al alinearse la cavidad. También se observa su reducción cuando se utilizan los espejos de salida con menor transmisión ($T_{OC} = 1\%$, 5%).

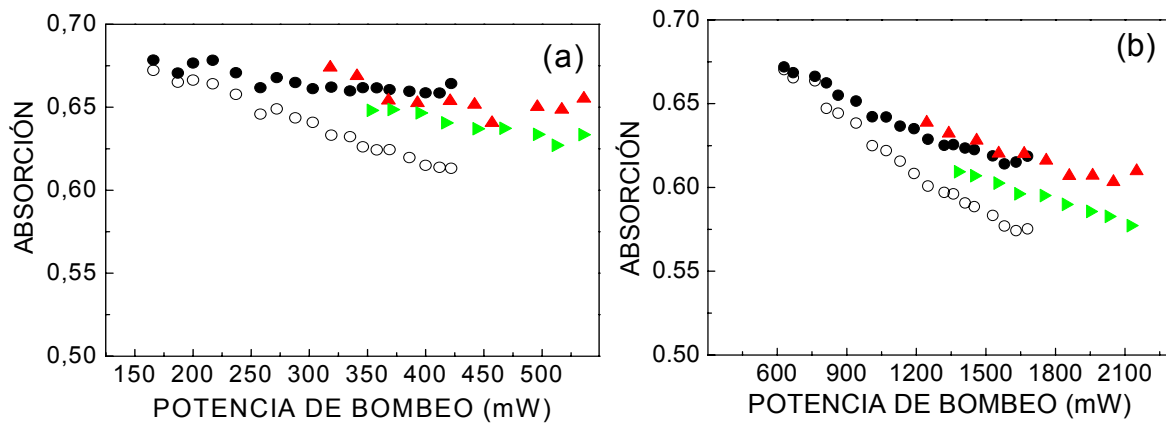


Figura 6.16. Porcentaje absorbido del bombeo frente a la potencia incidente de bombeo del diodo en la muestra de $\text{Yb-NaY}(\text{WO}_4)_2$ ($L = 1.51$ mm, $[\text{Yb}] = 4.52 \times 10^{20}$ at.cm $^{-3}$), (a) régimen cuasi-continuo, y (b) régimen continuo, con operación láser (símbolos llenos), y con láser interrumpido (símbolos vacíos), para diferentes valores de la transmisión en el espejo de salida: $T_{OC} = 1\%$ círculos negros, 5% triángulos rojos y 10% triángulos verdes

La potencia máxima de salida, 180 mW, se ha conseguido en el régimen verdaderamente continuo con el espejo con $T_{OC} = 1\%$, véase la Figura 6.17. Para $T_{OC} = 1\%$ y 5% , la eficiencia estuvo en torno al 30% tanto utilizando el *chopper* como en régimen continuo. La eficiencia disminuía al 24% cuando se empleaba el espejo de salida con $T_{OC} = 10\%$. La potencia láser umbral fue bastante más elevada que en el caso del bombeo con Ti-zafiro, véase la Sección anterior. Esto se debe a que el solapamiento entre el bombeo y el modo en el resonador es peor cuando se utiliza el diodo láser. Para ambos regímenes, cuasi-continuo y verdaderamente continuo, la potencia umbral aumenta para mayores valores de T_{OC} . En el caso del régimen continuo, el umbral fue de 810 mW y 760 mW para $T_{OC} = 10\%$ y 5% respectivamente, y disminuyó hasta 410 mW cuando $T_{OC} = 1\%$. Al igual que ocurría cuando se bombeaba con el Ti-zafiro, la longitud de onda láser disminuye al aumentar T_{OC} . La Tabla 6.6 resume los principales parámetros láser obtenidos en régimen continuo (sin *chopper*), eficiencia η , potencia umbral y máxima potencia emitida para diferentes valores de T_{OC} .

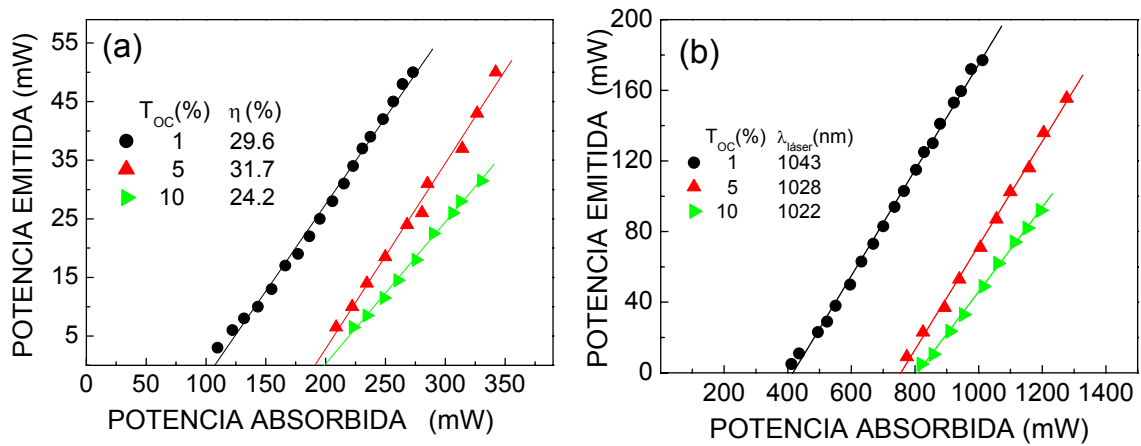


Figura 6.17. Potencia láser de salida frente a potencia de bombeo absorbida en el cristal de Yb-NaY(WO₄)₂, (a) para régimen cuasi-continuo y (b) continuo, con diferentes valores de la transmisión del espejo de salida ($T_{OC} = 1\%$ círculos negros, 5% triángulos rojos y 10% triángulos verdes).

Tabla 6.6. Parámetros láser obtenidos en régimen continuo en el cristal de Yb-NaY(WO₄)₂ ($L=1.51$ mm y $[\text{Yb}] = 4.52 \times 10^{20}$ at.cm⁻³) bombeado con diodo láser y para diferentes T_{OC} . η es la eficiencia láser, λ_L la longitud de onda de emisión láser, P_U la potencia a nivel umbral y P_{MAX} la máxima potencia emitida

T_{OC} (%)	η (%)	λ_L (nm)	P_U (mW)	P_{MAX} (mW)
1	29.9	1043	410	178
5	29.6	1028	760	156
10	23.9	1022	810	92

No se produce saturación en la potencia de salida para ninguna de las T_{OC} en el espejo de salida, y por tanto el escalado de potencia podrá conseguirse utilizando mayores potencias de bombeo. Tampoco se observan efectos térmicos a baja potencia de bombeo. Sin embargo, si se comparan las curvas de eficiencia láser para el régimen continuo y el cuasi-continuo, pueden empezarse a ver estos efectos para las potencias de bombeo más elevadas. Por ejemplo, la potencia máxima de salida, 180 mW, obtenida con $T_{OC} = 1\%$ en régimen continuo es el 90% de lo que se cabría esperar de los resultados obtenidos con el *chopper* (4×50 mW). Este efecto es aún mayor cuando se utiliza el espejo de salida con $T_{OC}=10\%$, siendo la reducción del 70% aproximadamente.

Para la generación de los pulsos láser ultracortos se empleó la misma cavidad que con bombeo de Ti-zafiro, salvo que ahora la separación entre los vértices de los prismas fue de 39 cm. Optimizando dentro de la cavidad la dispersión de la velocidad de grupo, se obtuvieron pulsos láser de 97 fs de duración (considerado que la forma del pulso sigue la función sech^2). Mediante un par de prismas SF10 adicional fuera de la cavidad pudo compensarse el desfase espacial en el espejo de salida, con lo que se consiguió acortar la duración de los pulsos hasta 90 fs. La Figura 6.18 muestra la traza de autocorrelación de los pulsos láser de menor duración obtenidos, y su correspondiente espectro. La longitud de onda central de los pulsos era de 1043 nm, y su anchura espectral a mitad de altura de 12.9 nm, con lo que el producto $\tau \times \Delta\nu = 0.321$ resulta estar muy cercano al límite de Fourier^{27,28} de un pulso de tipo sech^2 . La generación de los pulsos se autoiniciaba, y la potencia media medida a la salida de la compresión externa adicional fue de 59 mW, con frecuencia de repetición de los pulsos de 90 MHz. Otros detalles de estos experimentos pueden encontrarse en la referencia correspondiente.³²

También se obtuvo generación láser mediante bombeo con diodo en el cristal Yb-NaY(MoO₄)₂. La muestra que se utilizó es la misma con la que se estudió el rango de sintonía de la emisión láser ($L = 1.73$ mm, $[\text{Yb}] = 2.16 \times 10^{20}$ at.cm⁻³). Los resultados para la polarización π aparecen en la Figura 6.19. La potencia máxima incidente en el cristal se limitó a 1.5 W. La potencia máxima de salida conseguida en este cristal con bombeo de láser de diodo fue 175 mW, que correspondió a una potencia de bombeo absorbida de 750 mW. En términos de potencia de bombeo absorbida, la eficiencia máxima llegó al 38.6% para el espejo de salida con transmisión $T_{OC} = 5\%$. La longitud de onda láser fue 1021.6 nm, y se hace mayor para T_{OC} decreciente, lo mismo que ocurría con bombeo de Ti-zafiro. El menor umbral láser que se consiguió fue de 165 mW con $T_{OC} = 1\%$. La absorción medida se reduce un 50% comparada con la correspondiente con bombeo del láser de Ti-zafiro, y ello es debido a que se trata de una muestra más fina y con menor concentración en Yb³⁺ que la que se utilizó en aquel caso. Las eficiencias obtenidas con bombeo de láser de diodo en este cristal son considerablemente elevadas. Otros detalles de estos experimentos con bombeo de láser

³² A. Schmidt, S. Rivier, V. Petrov, U. Griebner, A. García-Cortés, D. Serrano, C. Cascales and C. Zaldo. Solid State Lasers and Amplifiers III, vol. 6998, J.A. Terry, T. Graf, H. Jelinkova, Eds., DOI: 10.1117/12.781031.

de diodo relativos a $\text{Yb-NaY}(\text{MoO}_4)_2$ pueden encontrarse en la referencia correspondiente.²⁶

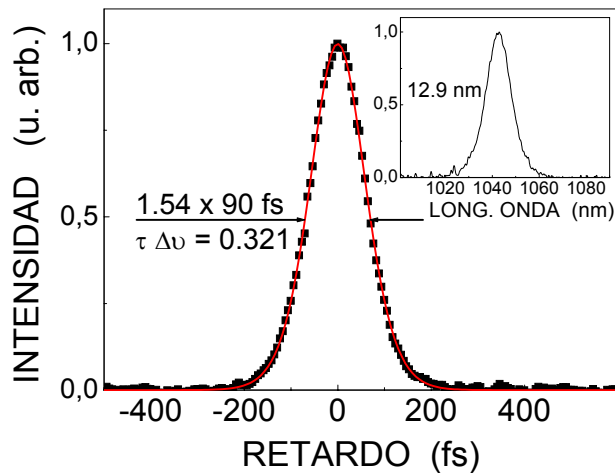


Figura 6.18 Traza de autocorrelación con su correspondiente ajuste (forma del pulso sech^2) y espectro del cristal láser $\text{Yb-NaY}(\text{WO}_4)_2$ con bombeo de láser de diodo. τ es la duración del pulso.

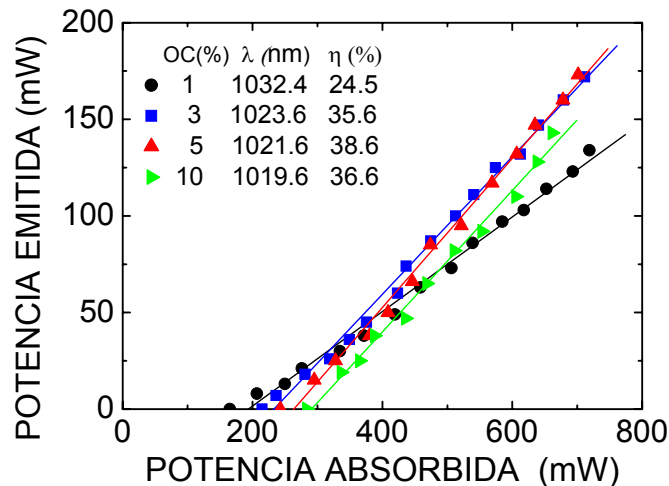


Figura 6.19. Características de la emisión láser obtenida en polarización π con bombeo de láser de diodo en el cristal $\text{Yb-NaY}(\text{MoO}_4)_2$ ($L = 1.73$ mm, $[\text{Yb}] = 2.16 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$). OC es la transmisión del espejo de salida, λ longitud de onda láser, y η la eficiencia.

Otro cristal molibdato en el que también se obtuvo emisión láser mediante bombeo con diodo láser es $\text{Yb-NaLa}(\text{MoO}_4)_2$. En polarización π la máxima potencia de emisión fue de 900 mW, a longitud de onda 1035 nm, utilizando el espejo de salida con transmisión $T_{OC} = 1\%$. Valores de $T_{OC} = 0.5\%$ y 2% produjeron potencias de salida similares, pero a longitudes de onda progresivamente más cortas. La mínima potencia absorbida en el umbral de la emisión láser fue de 280 mW, con $T_{OC} = 0.5\%$ con un umbral de 280 nm. Con transmisiones superiores en el espejo de salida las potencias emitidas resultaron inferiores, como consecuencia del menor efecto de reciclado de la absorción del cristal láser en la cavidad. La descripción detallada de estos experimentos

se encuentra en la correspondiente referencia.³³ En la Tabla 6.4 se ha incluido un resumen de los resultados de la generación de emisión láser mediante bombeo con láseres de diodos InGaAs en estos cristales.

6.3. Potencial del cristal láser desordenado $\text{NaLa}(\text{WO}_4)_2$ en el desplazamiento de la longitud de onda de emisión por dispersión Raman estimulada

6.3.1 Introducción

Las propiedades no lineales de los cristales tetragonales con desorden estructural $\text{NaT}(\text{XO}_4)_2$ pueden ser explotadas en la conversión de las longitudes de onda de emisión láser, intra- o extra-cavidad, con el propio cristal, utilizando el efecto de la dispersión Raman estimulada (*stimulated Raman scattering* SRS).

Los cristales son medios atractivos para la generación de SRS debido a que normalmente presentan elevada ganancia Raman y mejores propiedades térmicas que medios gaseosos más comúnmente utilizados, con la posibilidad de generar desplazamientos Raman en energía desde 10 cm^{-1} hasta 3000 cm^{-1} .³⁴ Sin embargo, pocos cristales son capaces de mostrar modos Raman activos lo suficientemente intensos para producir una dispersión eficiente. Las vibraciones simétricas internas de los enlaces covalentes tales como $(\text{CO}_3)^-$, $(\text{NO}_3)^-$ y $(\text{WO}_4)^{2-}$ originan modos Raman muy intensos en los cristales moleculares con dichos enlaces, y por ello deberían exhibir un fuerte SRS.³⁵ De hecho, entre los medios láser Raman más utilizados actualmente cabe destacar $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$,^{36,37,38,39} de estructura cristalina cúbica, y el cristal tetragonal PbWO_4 .⁴⁰

Por otra parte, el proceso SRS es eficiente cuando la duración del pulso de bombeo es mucho mayor que el tiempo de relajación transversal, o en otras palabras,

³³ M. Rico, J. Liu, J.M. Cano-Torres, A. García-Cortés, C. Cascales, C. Zaldo, U. Griebner and V. Petrov, *Appl. Phys. B*, **81**, 621 (2005)

³⁴ R. C. Powell, J. T. Murray, W. L. Austin, T. T. Basiev, P. G. Zverev, *Solid state Raman lasers: materials, design and application*, *Proc. of the SPIE-The International Society for optical Engineering* **3572**, 49 (1999).

³⁵ G. Eckhardt. *IEEE J. Quant. Electron.* **2**, 1 (1966).

³⁶ S. N. Karpukhin, A. I. Stepanov. *Sov. J. Quantum Electron.* **16**, 1027 (1986).

³⁷ C. He, T. H. Chyba, *Opt. Comm.* **135**, 273 (1997).

³⁸ J. T. Murray, R.C. Powell, N. Peyghambarian, D. Smith, W. Austin, R. Stolzenberger. *Opt. Lett.* **20**, 1017 (1995).

³⁹ P. G. Zverev, T. T. Basive, *Proc. Advanced Solid-State laser*, **24**, 288 (1995).

⁴⁰ W. Chen, Y. Inagawa, T. Omatsu, M. Tateda. *Opt. Comm.* **194**, 401 (2001).

cuando el espectro del pulso es más estrecho que la anchura de la banda (en frecuencia) correspondiente a la línea de dispersión Raman espontánea. Desde este punto de vista, los cristales de los dobles volframatos monoclinicos ordenados $\text{KT}(\text{WO}_4)_2$. $\text{T} = \text{Gd}^{3+}$, Y^{3+} , presentan bandas Raman con $\text{FWHM} \approx 5 \text{ cm}^{-1}$, esto es, con anchuras superiores en más de un orden de magnitud a las de $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$, el material Raman más comúnmente usado, y por tanto van a ser más adecuados para la conversión de frecuencias de pulsos más cortos, por debajo de los ps. Adicionalmente, la posibilidad de dopar los cristales $\text{KT}(\text{WO}_4)_2$ con cationes lantánidos trivalentes significa que en estos materiales pueden coexistir SRS y la generación láser en un amplio rango de longitudes de onda. La mayor parte de los modos fonónicos SRS más activos e intensos en los cristales $\text{KT}(\text{WO}_4)_2$ tienen tiempos de relajación del orden de 2 ps, requiriéndose el uso de pulsos en el rango de 20-100 ps para una eficiente interacción SRS.^{41,42}

La ventaja de las fases tetragonales desordenadas $\text{NaT}(\text{XO}_4)_2$ sobre las monoclinicas vendrá dada por la mayor anchura de sus bandas Raman espontáneas, con $\text{FWHM} \approx 15 \text{ cm}^{-1}$, con tiempos de relajación de subpicosegundos para las más intensas, lo que permitiría la conversión de pulsos láser más cortos. La mayor anchura de la dispersión Raman implica menor ganancia, pero las mayores intensidades inherentes a pulsos más cortos pueden compensar, al menos parcialmente, la disminución en ganancia Raman. Un compromiso adecuado entre ambas propiedades, FWHM y nivel de ganancia, puede buscarse entre los diferentes cristales $\text{NaT}(\text{XO}_4)_2$ que se están estudiando.

En esta sección se van a presentar los resultados de la prospección de $\text{NaLa}(\text{WO}_4)_2$ como medio con SRS en el rango de los picosegundos. Los resultados del Capítulo anterior indican que se trata de la matriz que proporciona la mejor resolución espectral entre todas las $\text{NaT}(\text{XO}_4)_2$ estudiadas, por lo que cabe prever una exploración más precisa de la anchura de los fonones más intensos. Para este cristal dopado con Nd^{3+} se había demostrado previamente operación láser en 1063 nm y 1335 nm,⁴³ pero sólo en régimen pulsado, y únicamente se conocían sus características espectroscópicas no polarizadas. Sin embargo, los resultados del estudio espectroscópico a baja temperatura del Capítulo 5 indican que Nd^{3+} en $\text{NaLa}(\text{WO}_4)_2$ presenta un fuerte dicroísmo. Ahora se prestará, por tanto, atención a la dependencia con la polarización de

⁴¹ J. Findeisen, H. J. Eichler, P. Peuser, *Opt. Commun.* **181**, 129 (2000).

⁴² A. V. Gulin, G. I. Narkhova, N. S. Ustimenko, *Quant. Electron.* **28**, 804 (1998).

⁴³ N.D. Belousov, V.A. Kobzar-Zlenko and B.S. Skorobogatov, *Opt. Spectrosc.* **33**, 550 (1972).

las propiedades de emisión a 300 K de Nd^{3+} en $\text{NaLa}(\text{WO}_4)_2$, aspecto que debe considerarse para optimizar la eficiencia de su emisión láser. Finalmente se examinará la operación láser en continuo en 1.06 μm del cristal Nd- $\text{NaLa}(\text{WO}_4)_2$, mediante bombeo de Ti-zafiro en la región espectral que solapa con la emisión del láser de diodo AlGaAs.

6.3.2. Dispersión Raman espontánea y estimulada en $\text{NaLa}(\text{WO}_4)_2$

Las muestras utilizadas fueron siempre cristales cortados de forma perpendicular al eje a , lo que permite la selección de las configuraciones σ ($E \perp c$) y π ($E \parallel c$). No se aplicó ningún tipo de recubrimiento sobre el cristal pulido.

La dispersión Raman espontánea se ha medido polarizada, en geometría de retrodispersión en las configuraciones $b(cc)\bar{b}$, $b(aa)\bar{b}$, y $b(ca)\bar{b}$, en la notación Porto habitual. Los detalles acerca de la realización de estos experimentos pueden encontrarse en la referencia correspondiente.⁴⁴

La Figura 6.20 muestra el espectro Raman espontáneo a temperatura ambiente. La característica más importante es la presencia de dos picos Raman bien resueltos a 923 y 912 cm^{-1} , con una anchura a mitad de altura $\Delta\Omega_R = 7.5$ y 6.4 cm^{-1} , respectivamente. Otro pico Raman intenso con aún mayor anchura, $\Delta\Omega_R = 12 \text{ cm}^{-1}$, aparece a 326.5 cm^{-1} . En otras matrices tetragonales de dobles volfratos y molibdatos los dos primeros picos Raman antes mencionados aparecen a energías similares a las de la matriz de $\text{NaLa}(\text{WO}_4)_2$, pero sin estar resueltos, es decir, dentro de un único pico asimétrico de gran anchura, por ejemplo, 13 cm^{-1} en $\text{NaY}(\text{WO}_4)_2$ ⁴⁵ 14 cm^{-1} en $\text{NaGd}(\text{WO}_4)_2$ ⁴⁶ o 17 cm^{-1} en $\text{NaLu}(\text{WO}_4)_2$.²⁵ Los tiempos de relajación, $T_R = (\pi c \Delta\Omega_R)^{-1}$, calculados para los picos Raman a 923, 912 y 326.5 cm^{-1} son 1.5, 1.6 y 0.9 ps respectivamente. Estos resultados indican que la matriz de $\text{NaLa}(\text{WO}_4)_2$ tiene la posibilidad de soportar eficientemente varios regímenes de bombeo con duraciones de pulso de ps utilizando las diferentes energías de estos fonones .

⁴⁴ A. García-Cortés, C. Cascales, A. de Andrés, C. Zaldo, E.V. Zharikov, K. A. Subbotin, S. Bjurshagen, V. Pasiskevicius and M. Rico, *IEEE J. Quantum Electrón.* **43**, 157 (2007)

⁴⁵ A. A. Kaminskii, H. J. Eichler, K. Ueda, N. V. Klassen, B. S. Redkin, L. E. Li, J. Findeisen, D. Jaque, J. García-Solé, J. Fernández, R. Balda. *Appl. Opt.* **38**, 4533 (1999).

⁴⁶ T. T. Basiev, A. A. Sobol, P. G. Zverev, V. V. Osiko, R. C. Powell. *Appl. Opt.* **38**, 594 (1999).

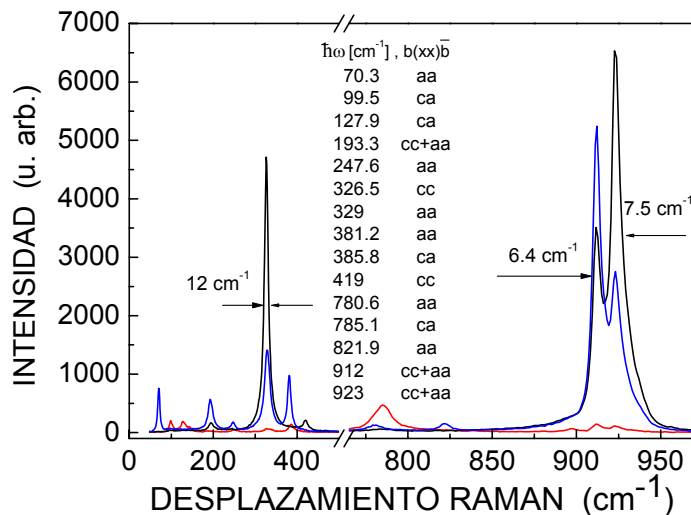


Figura 6.20. Dispersión Raman espontánea a 300 K del cristal tetragonal ($a=b$) de $\text{NaLa}(\text{WO}_4)_2$: espectro $b(cc)b$ en negro, $b(aa)b$ en azul y $b(ca)b$ en rojo.

En el estudio de SRS de $\text{NaLa}(\text{WO}_4)_2$ (muestra con espesor $L = 6.6$ mm), en las configuraciones $b(cc)b$ (haz de bombeo polarizado paralelamente al eje c del cristal) y $b(aa)b$ (bombeo polarizado según a), se utilizó como fuente de bombeo un láser Tizafiro amplificado por un sistema regenerativo Legend Coherent Amplifier operando en el infrarrojo cercano y en régimen pulsado de picosegundos. El ancho espectral del pulso de bombeo fue de 14 cm^{-1} centrado en 822 nm . La duración del pulso pudo variarse desde 1 ps hasta 79 ps , utilizando un compresor colocado después del amplificador, sin que se produjeran cambios en su ancho espectral. Otros detalles del experimento pueden consultarse en la correspondiente referencia.⁴⁴

Con la configuración experimental utilizada el umbral SRS en el cristal $\text{NaLa}(\text{WO}_4)_2$ se alcanzó con una intensidad de bombeo en el foco de 4.6 GW/cm^2 para un pulso de 1 ps de duración. Esta intensidad del umbral resulta comparable con la determinada en $\text{NaBi}(\text{XO}_4)_2$ ($X = \text{W}$ o Mo).⁴⁷ Los espectros SRS en las configuraciones $b(cc)b$ y $b(aa)b$, a diferentes intensidades de bombeo se muestran en las Figuras 6.21(a) y (b).

⁴⁷ A. A. Kaminskii, S. N. Bagayev, K. Ueda, H. Nishioka, Y. Kubota, X. Chen, and A. Kholov, *Jpn. J. App. Phys.* **2**, v. 34, L1461 (1995).

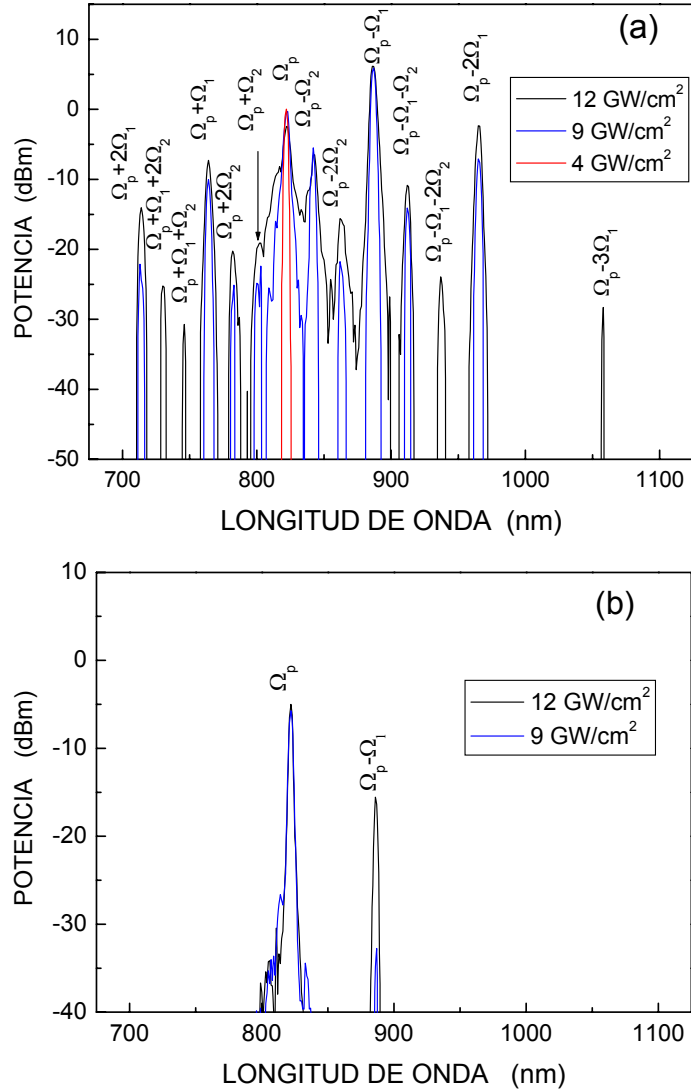


Figura 6.21 Dispersión Raman estimulada en $\text{NaLa}(\text{WO}_4)_2$ para diferentes configuraciones de la polarización e intensidades de bombeo. (a) b(cc)b: 4 GW/cm^2 en rojo, 9 GW/cm^2 en azul, y 12 GW/cm^2 en negro. (b) b(aa)b: 9 GW/cm^2 en azul y 12 GW/cm^2 en negro. Ω_p es la frecuencia de bombeo.

Hay varias características reveladoras en el espectro de la Figura 6.21(a):

- i) Cuando la intensidad de bombeo es cercana a la intensidad umbral las líneas Stokes y anti-Stokes dominantes son las asociadas a los fonones Ω_1 de energías 923 y 912 cm^{-1} . Es un hecho que cabía esperar, puesto que esos fonones son los que presentan mayor eficiencia de dispersión Raman espontánea.
- ii) La anchura de las líneas Raman es de unos 25 cm^{-1} , estando limitada por la resolución de la medida espectral. Esto indicaría una respuesta Raman prácticamente estacionaria, lo que confirmaría la aceptación eficiente de

varios regímenes de bombeo con duraciones de pulso de ps, tal como se infirió del espectro de dispersión Raman espontánea, Figura 6.20.

- iii) Para una intensidad de bombeo de 9 GW/cm^2 se generan cascadas Stokes y anti-Stokes de la línea Ω_1 junto con otras cascadas de nuevas líneas Ω_2 asociadas con el fonón de energía 326.5 cm^{-1} . Además, parece que las cascadas de Ω_1 y Ω_2 empiezan a interactuar, por ejemplo, la línea Stokes $\Omega_p - \Omega_1$ genera la línea Stokes $\Omega_p - \Omega_1 - \Omega_2$. Esto no es de extrañar ya que Ω_1 es cercano a $3\Omega_2$, y en presencia de una evidente anarmonicidad debe esperarse esta interacción.
- iv) Cuando la intensidad de bombeo se incrementa hasta 12 GW/cm^2 el ensanchamiento espectral relacionado con la anarmonicidad y la interacción fonón-fonón entre las cascadas empieza a ser aún más pronunciada. Para estas intensidades de bombeo el SRS adquiere claramente ensanchamiento espectral y dispersión espacial característicos de un régimen SRS transitorio.

Contrastando con estos resultados, en la otra configuración, $b(aa)b$, el umbral de generación SRS es aproximadamente dos veces superior, y sólo aparece en el espectro la línea Stokes correspondiente al fonón Ω_1 . El daño óptico en la superficie del cristal limitó entonces el estudio del SRS con mayores intensidades de bombeo o para pulsos de mayor duración.

Para estimar la ganancia Raman en $\text{NaLa}(\text{WO}_4)_2$ se comparó su umbral SRS con el que se midió para un cristal comercial de $\alpha\text{-KY}(\text{WO}_4)_2$, con $L=3 \text{ mm}$, con la dirección de propagación del haz de bombeo según el eje b del cristal, que es la configuración usual para convertidores Raman.⁴⁸ Este umbral fue $\approx 11.5 \text{ GW/cm}^2$ para pulsos de 1 ps de duración, que disminuyó a 2.9 GW/cm^2 para pulsos de 70 ps . Considerando que el ancho de la línea del fonón Raman espontáneo de 905.6 cm^{-1} en $\alpha\text{-KY}(\text{WO}_4)_2$ ⁴⁶ es aproximadamente igual al de cada una de las dos líneas resueltas del fonón correspondiente en $\text{NaLa}(\text{WO}_4)_2$, la operación SRS en ambos materiales será en similares regímenes, es decir, cercano al límite SRS transitorio para pulsos de bombeo de 1 ps . Teniendo en cuenta las diferencias en los espesores de las muestras y la incertidumbre en la determinación del umbral, se podría concluir que las ganancias en un régimen de bombeo pulsado de 1 ps son bastante similares en ambos materiales.

⁴⁸ A. S. Grabtchikov, A. N. Kuzmin, V. A. Lisinetskii, V. A. Orlovich, A. A. Demidovich, M. B. Danailov, H. J. Eichler, A. Bednarkiewicz, W. Strek, A. N. Titov. *Appl. Phys. B*, **75**, 795 (2002).

6.3.3. Caracterización espectroscópica a 300 K de Nd^{3+} en $\text{NaLa}(\text{WO}_4)_2$

La Figura 6.22 proporciona una vista general del espectro de absorción óptica AO a temperatura ambiente de Nd^{3+} en $\text{NaLa}(\text{WO}_4)_2$. La mayoría de las bandas se observan en las dos polarizaciones, σ y π , aunque con intensidades muy diferentes. Este dicroísmo es típico de los lantánidos trivalentes en los cristales tetragonales $\text{NaT}(\text{XO}_4)_2$.^{1,2,49,50} Estos espectros de AO mejoran notablemente los resultados previos, sin polarización, de este material.⁵¹ Por ejemplo, incluyen las transiciones débiles $^4\text{I}_{9/2} \rightarrow ^2\text{H}_{11/2}$ y $\rightarrow ^4\text{F}_{9/2}$, y gracias a su amplio rango de transparencia en el UV se han observado también las transiciones $^4\text{I}_{9/2} \rightarrow ^4\text{D}_{1/2} + ^4\text{D}_{3/2}$.

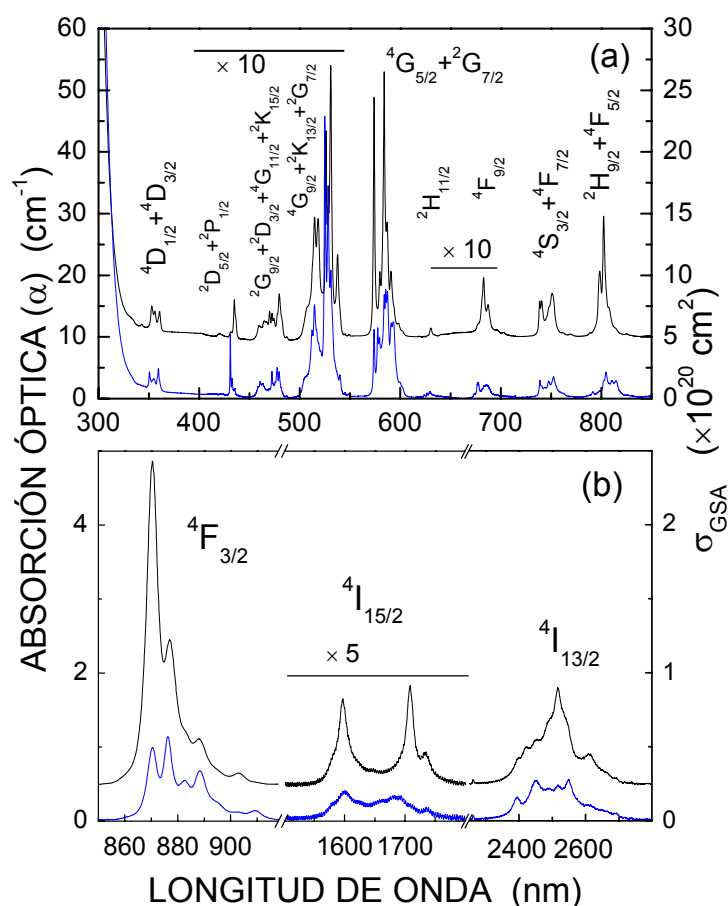


Figura 6.22. Espectros de absorción óptica, en configuración σ en azul, y π en negro, a temperatura ambiente de Nd^{3+} en NaLaW . $[\text{Nd}] = 2.0 \times 10^{20} \text{ at.cm}^3$.

⁴⁹ A. Méndez-Blas, M. Rico, V. Volkov, C. Zaldo and C. Cascales, *Mol. Phys.* **101**, 941 (2003).

⁵⁰ M. Rico, V. Volkov, C. Cascales, E. Zaldo *Chem. Phys.* **279**, 73 (2002).

⁵¹ N.S. Belokrinitskii, N.D. Belousov, V.I. Bonchkovskii, V.A. Kobzar-Zenklo, B.S. Skorobogatov and M.S. Soskin, *Ukrain. Fiz. Z.* **14**, 1400 (1969).

Para calcular las propiedades radiativas de Nd^{3+} se ha utilizado la teoría de Judd-Ofelt.^{52,53} Los detalles sobre la aplicación de esta teoría en estos cristales anisotrópicos aparecen en trabajos previos.^{3,8,49,50} Los espectros α y σ de AO a 6 K son equivalentes, por tanto, en el cálculo Judd-Ofelt el promedio de los espectros se hace ponderando el doble el espectro σ . El índice de refracción utilizado en la longitud de onda promedio ($\bar{\lambda}$) de cada multiplete se obtuvo mediante interpolación de los resultados experimentales mostrados en la Tabla 3.14. La mayor parte de la incertidumbre, en torno a un 10%, del cálculo de las propiedades radiativas se origina por la determinación de la concentración de Nd^{3+} en el cristal.

A partir de las absorciones integradas de cada multiplete, $\int \alpha d\lambda$, con α según los espectros de AO de la Figura 6.22, se han calculado, para cada polarización, las fuerzas de oscilador experimentales, f_{exp} , que junto con sus valores promedio \bar{f}_{exp} se muestran en la Tabla 6.7. Los parámetros Judd-Ofelt Ω_k calculados, véase la Tabla 6.7 están próximos a los que se obtuvieron para el Nd^{3+} en $\text{KLa}(\text{MoO}_4)_2$,⁸ cuyo parámetro $X = \Omega_4/\Omega_6 = 0.995$ es similar al obtenido en $\text{NaLa}(\text{WO}_4)_2$, $X = 1.16$. Para calcular las propiedades radiativas del Nd^{3+} en $\text{NaLa}(\text{WO}_4)_2$ se ha utilizado el conjunto de valores Ω_k resumidos en la Tabla 6.7. La Tabla 6.8 proporciona alguna de las probabilidades de emisión espontánea A , los coeficientes de distribución de la luminiscencia β y las vidas medias radiativas τ_{rad} para los multipletes comprendidos entre el fundamental y el $^4\text{G}_{9/2}$, ambos inclusive.

Las propiedades radiativas del multiplete $^4\text{F}_{3/2}$ son particularmente interesantes para la acción láser. La vida media experimental de este multiplete depende de la concentración de Nd^{3+} y de la temperatura. Para que la medida experimental de la vida media pueda ser comparada con la calculada en la Tabla 6.8, ésta debe hacerse en muestras de baja concentración en Nd^{3+} ($\leq 1 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$), y a baja temperatura ($\leq 50 \text{ K}$). Se ha medido la vida media en dos cristales de $\text{NaLa}_{1-x}\text{Nd}_x(\text{WO}_4)_2$, con $x = 0.00067$ y 0.0335 ($[\text{Nd}] = 4.0 \times 10^{18}$ y $2.0 \times 10^{20} \text{ at.cm}^{-3}$, respectivamente). Para mayores concentraciones de Nd^{3+} se han utilizado cerámicas policristalinas, sintetizadas por reacción química en estado sólido a alta temperatura, $850 \text{ }^\circ\text{C}$, con $x = 0.05, 0.1, 0.25, 0.5, 0.75$ y 1 .

⁵² B. R. Judd. *Phys. Rev.*, **127**, 750 (1962).

⁵³ G. S. Ofelt. *J. Chem. Phys.*, **37**, 511 (1962).

Tabla 6.7. Fuerza de oscilador experimental a 300 K, $f_{\text{exp}} (\times 10^{-8})$ y $f_{\text{cal}} (\times 10^{-8})$ utilizando los parámetros Ω_k . $\bar{\lambda}$ indica el baricentro espectral del multiplete.

$4I_{9/2} \rightarrow 2S+1L_J$	$\bar{\lambda}$ (nm)	f_{exp} σ	f_{exp} π	\bar{f}_{exp}	f_{cal}
$4I_{13/2}$	2508	87	147	107	122
$4I_{15/2}$	1659	16	33	21	18
$4F_{3/2}$	875	143	357	214	243
$2H_{9/2} + 4F_{5/2}$	805	494	1205	731	687
$4S_{3/2} + 4F_{7/2}$	749	474	925	625	637
$4F_{9/2}$	684	37	74	49	54
$2H_{11/2}$	631	14	9	12	15
$4G_{5/2} + 2G_{7/2}$	586	4353	5556	4754	4761
$4G_{9/2} + 2K_{13/2} + 4G_{7/2}$	526	839	984	887	791
$2G_{9/2} + 2D_{3/2} + 4G_{11/2} + 2K_{15/2}$	473	144	236	175	133
$2P_{1/2} + 2D_{5/2}$	433	44	79	56	72
$4D_{1/2} + 4D_{3/2}$	356	934	1225	1031	1106
$\Omega_2 \text{ (cm}^2\text{)}$	$\Omega_4 \text{ (cm}^2\text{)}$	$\Omega_6 \text{ (cm}^2\text{)}$		RMS	
11.36×10^{-20}	3.79×10^{-20}	3.27×10^{-20}		4.7×10^{-7}	

Tabla 6.8. Valores de las probabilidades de emisión espontánea A , coeficientes de distribución de la luminiscencia β , y vidas medias radiativas τ_{rad} para los multipletes $2S+1L_J$ del Nd^{3+} en el cristal de $\text{NaLa}(\text{WO}_4)_2$. Para compararlos, se incluyen los coeficientes de distribución de la luminiscencia experimentales β_{exp} y las vidas medias experimentales τ_{exp} de la muestra de menor concentración, $[\text{Nd}] = 4 \times 10^{18} \text{ at.cm}^{-3}$.

Estado inicial	Estado final	A [s ⁻¹]	β [%]	β_{exp} [%]	τ_{rad} [μs]	$\tau_{\text{exp}} - T$ [μs] - [K]
$4G_{9/2}$					13	
$2G_{7/2}$					29	
$4G_{7/2}$					19	
$4G_{5/2}$					13.5	
$4S_{3/2}$					0.2	
$4F_{7/2}$					102	
$4F_{5/2}$					145	
$4F_{3/2}$	$4I_{9/2}$	1679	47.1	52.3	276	209 - 5
	$4I_{11/2}$	1629	44.4	42.9		176 - 300
	$4I_{13/2}$	302	8.1	4.8		
	$4I_{15/2}$	16	0.4	----		
$4I_{15/2}$					5223	
$4I_{13/2}$					7350	
$4I_{11/2}$					33203	

La Figura 6.23 muestra los resultados de la medida de la vida media en el cristal de menor concentración, $[\text{Nd}] = 4 \times 10^{18} \text{ at.cm}^{-3}$. Las medidas se realizaron a diferentes longitudes de onda de excitación, $\lambda_{\text{EXC}} = 514, 588, 664 \text{ nm}$, Figura 6.23(a), y a temperaturas entre 5 y 300 K, Figura 6.23(b). Se observó un decaimiento exponencial de la intensidad de luz independientemente de la λ_{EXC} y de la temperatura. El valor que se midió fue independiente del multiplete excitado, $\lambda_{\text{EXC}} = 514, 588$, o 664 nm . La vida media experimental aumenta sólo ligeramente al disminuir la temperatura. Este comportamiento térmico es consistente con un proceso de desexcitación multifonónico dado por la expresión:

$$\tau_f^{-1}(T) = \tau_f^{-1}(0)(1+n)^f \quad (\text{Ec. 6.3})$$

donde $n = [\exp(\hbar \omega/k_B T) - 1]^{-1}$, $\hbar \omega \approx 917 \text{ cm}^{-1}$ es la energía del fonón emitido y $f = 6$ es el número de fonones requeridos para la conservación de la energía en la transición no radiativa entre los multipletes $^4\text{F}_{3/2}$ y $^4\text{I}_{15/2}$.

El valor estimado de la vida media a baja temperatura en el cristal de baja concentración es de $209 \pm 7 \mu\text{s}$. Esta vida media se reduce a $176 \mu\text{s}$ a temperatura ambiente para la misma concentración de Nd^{3+} , y hasta $160 \mu\text{s}$, también a 300 K, en el cristal de mayor concentración, $[\text{Nd}] = 2.0 \times 10^{20} \text{ at.cm}^{-3}$.

A medida que aumenta la concentración de Nd^{3+} en la muestra, el decaimiento de la intensidad de luz se aleja del comportamiento exponencial observado en la muestra de menor concentración, véase la Figura 6.24. Para las muestras con concentración de Nd^{3+} en el rango $0.00067 < x < 0.1$, el decaimiento de la intensidad de luz se puede describir mediante el modelo desarrollado por Inokuti y Hirayama.⁵⁴ Este modelo asume que la transferencia de energía desde un ion Nd^{3+} excitado (donor) hasta otro ion de su alrededor en su estado fundamental (aceptor) se distribuye de forma isotrópica. El decaimiento de la intensidad de la luz sigue la ley:

$$I(t) = I(0) \exp \left[\frac{-t}{\tau_0} - \Gamma \left(1 - \frac{3}{s} \right) \frac{N}{c_0} \left(\frac{t}{\tau_0} \right)^{3/s} \right] \quad (\text{Ec. 6.4})$$

donde $c_0 = 3/(4\pi R_C^3)$ corresponde a una concentración crítica relacionada con la distancia R_C para la que la velocidad de transferencia de energía del donador al aceptor se iguala a la velocidad de decaimiento espontáneo, y $\Gamma(x)$ es la función *gamma* evaluada en x .

⁵⁴ M. Inokuti, F. Hirayama. *J. Chem. Phys.* **43**, 1978 (1965).

El mecanismo de transferencia puede deducirse representando $\ln[I(t)/I(0)] + t/\tau_0$ frente a $t^{3/2}$ y utilizando el valor de τ_0 obtenido para la muestra de menor concentración. La Figura 6.24(a) muestra los ajustes conseguidos con $s = 6$, esto es, una transferencia dipolo-dipolo. Este ajuste también nos proporciona la distancia crítica, R_C , para cada concentración.

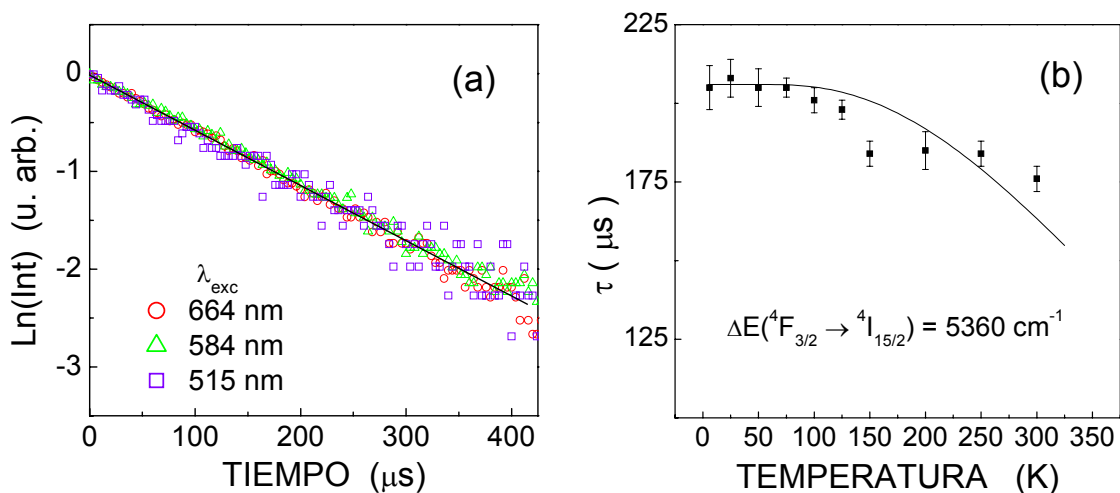


Figura 6.23. Medidas de la vida media en el cristal de $\text{Nd-NaLa}(\text{WO}_4)_2$ con $[\text{Nd}] = 4 \times 10^{18} \text{ at.cm}^{-3}$. (a) Decaimiento de la intensidad de la fotoluminiscencia a 300K para $\lambda_{\text{EMI}} = 882 \text{ nm}$, excitando en tres multipletes diferentes. (b) Dependencia con la temperatura de la vida media τ del multiplete $^4F_{3/2}$ para $\lambda_{\text{EXC}} = 664 \text{ nm}$ y $\lambda_{\text{EMI}} = 882 \text{ nm}$. Los puntos corresponden a la medida experimental y la línea al ajuste obtenido asumiendo $\hbar\omega = 923 \text{ cm}^{-1}$ para $f = 5$ y $\hbar\omega = 385.8 \text{ cm}^{-1}$ para $f = 1$ en Ec. 6.3. $\Delta E(^4F_{3/2} \rightarrow ^4I_{15/2}) = 5360 \text{ cm}^{-1}$.

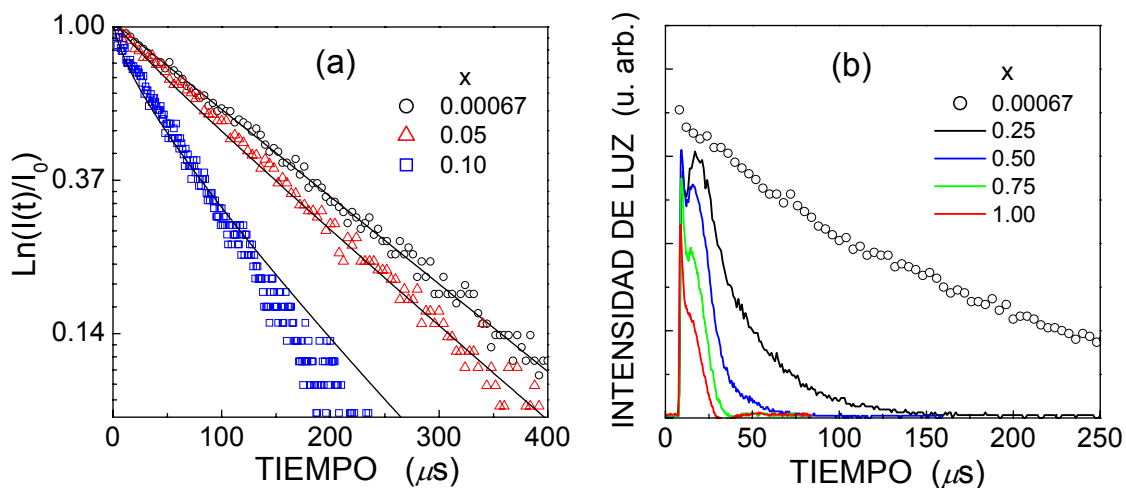


Figura 6.24. Dependencia de la vida media del multiplete $^4F_{3/2}$ con la concentración de Nd^{3+} en $\text{NaLa}_{1-x}\text{Nd}_x(\text{WO}_4)_2$ para $\lambda_{\text{EXC}} = 664\text{-}669 \text{ nm}$ y $\lambda_{\text{EMI}} = 882 \text{ nm}$. (a) Los resultados experimentales se representan con puntos y los ajustes mediante líneas. Para $x = 0.00067$ los puntos se ajustan a una exponencial simple, dando una vida media de $176 \mu\text{s}$. En el ajuste para $x = 0.05$ y 0.1 se ha utilizado el modelo de Inokuti-Hirayama con $s = 6$. (b) Decaimiento de la intensidad de luz para $x = 0.25, 0.5, 0.75$ y 1 , como referencia aparece el decaimiento para $x = 0.00067$ en círculos.

Para $x \geq 0.25$, las medidas del decaimiento de la intensidad de la luz que se muestran en la Figura 6.24(b), permiten observar un primer pico ($t < 10 \mu\text{s}$) asociado a una intensidad residual de la luz de excitación, y un segundo pico en los siguientes $20 \mu\text{s}$, que está básicamente asociado a procesos de reabsorción de la luz emitida. Este hecho se explica debido a que la luz emitida por el multiplete $^4\text{F}_{3/2}$ a $\approx 882 \text{ nm}$ se reabsorbe eficientemente, como se ve en la Figura 6.22(b). Ello conlleva un retraso artificial en la emisión. A pesar de esto, se observa claramente que el decaimiento de la intensidad de emisión desde el multiplete $^4\text{F}_{3/2}$ se hace más rápido conforme la concentración de Nd es mayor, tal como puede observarse de forma cualitativa en la Figura 6.24(b).

Para $x = 0.1$ la distancia crítica donador-aceptor que se ha obtenido, $R_C = 0.58 \text{ nm}$, es más pequeña que la distancia promedio Nd-Nd, $\bar{r} = (4\pi N/3)^{-1/3} = 0.74 \text{ nm}$, calculada asumiendo una distribución uniforme de los iones de Nd^{3+} . Este hecho impone un límite superior para la concentración adecuada de Nd^{3+} para aplicaciones láser. En la práctica este límite es aún menor, ya que en las matrices de los dobles volfratos desordenados aparecen pares de Nd-Nd incluso a baja concentración de dopante, debido a la ocupación cercana a la aleatoria de los dos sitios $2b$ y $2d$ por los cationes Na^+ , La^{3+} y Nd^{3+} .

El diagrama de niveles de energía de Nd^{3+} permite utilizarlo como un sistema láser de cuatro niveles, véase la Figura 6.25. La gran separación energética del multiplete $^4\text{F}_{3/2}$ con respecto al inmediatamente inferior $^4\text{I}_{15/2}$, posibilita su inversión de población con respecto a cualquiera de los inferiores, produciéndose la emisión láser desde $^4\text{F}_{3/2}$.

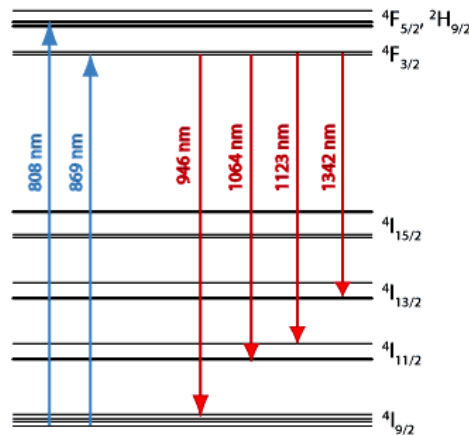


Figura 6.25. Diagrama de bombeo y canales láser en Nd^{3+} .

La excitación del nivel láser $^4F_{3/2}$ puede realizarse mediante el bombeo en un multiplete superior al $^4F_{3/2}$ o directamente (resonantemente) en $^4F_{3/2}$. Cuando se excita en los multipletes superiores a $^4F_{3/2}$ se produce a continuación una relajación no radiativa, principalmente mediante fonones, al multiplete metaestable $^4F_{3/2}$, que permite la inversión de población. En la elección de la longitud de onda de bombeo se han de tener en cuenta dos factores: la diferencia energética entre el multiplete de bombeo y el estado láser $^4F_{3/2}$, y la sección eficaz de absorción del multiplete de bombeo. Es conveniente que la diferencia energética sea lo más pequeña posible, ya que la relajación mediante fonones supone suministro de calor al sistema, provocándose efectos no deseados de lente térmica.

Asimismo para conseguir buena eficiencia de bombeo se ha de elegir un multiplete que presente una elevada absorción. La observación del espectro de absorción de la Figura 6.26 pone de manifiesto las razones por las que el multiplete $^2H_{9/2} + ^4F_{5/2}$ constituye una buena elección: presenta una elevada absorción y se encuentra energéticamente próximo del nivel láser $^4F_{3/2}$. El bombeo resonante a $^4F_{3/2}$, a pesar de que es el que implica menor defecto cuántico, puede no ser una opción adecuada debido a su absorción (π) es cuatro veces menor que la de $^2H_{9/2} + ^4F_{5/2}$. Por la misma razón no se eligen los multipletes $^4S_{3/2} + ^4F_{7/2}$, $^4F_{9/2}$ y $^2H_{9/2}$, que además suponen mayor defecto cuántico.

Otro importante motivo de índole práctica para bombear el multiplete $^2H_{9/2} + ^4F_{5/2}$ en el cristal $Nd-NaLa(WO_4)_2$ es que su rango espectral de absorción, 790-815 nm, Figura 6.22, solapa con la banda emisión alrededor de 810 nm de los láseres de diodo AlGaAs. Para la excitación de $H_{9/2} + ^4F_{5/2}$ ambas configuraciones serían, en principio, de interés, y además la forma suave de la banda en σ es una indicación de que la eficiencia del bombeo en $Nd-NaLa(WO_4)_2$ debería ser muy poco sensible a las fluctuaciones en la longitud de onda de emisión del diodo AlGaAs derivadas de posibles inestabilidades en la temperatura.

La Figura 6.27(a) y (b) muestra una comparación de la fluorescencia medida del canal $^4\text{F}_{3/2} \rightarrow ^4\text{I}_{9/2}$ con la sección eficaz de emisión σ_{EMI} calculada mediante el método de reciprocidad,¹⁹ utilizando la expresión de la Ec. 6.1. La sección eficaz de absorción $\sigma_{\text{ABS}} = \alpha/[\text{Nd}]$ de $^4\text{F}_{3/2}$ se determinó con los datos del espectro de la Figura 6.22 y con la relación $Z_l/Z_u = 1.48$, y el valor del *gap* de energía $E_{z1} = 11418 \text{ cm}^{-1}$, que se establecieron a partir de los niveles de energía determinados a 6 K e incluidos en el Capítulo 5. Las diferencias observadas en el espectro π a longitudes de onda cortas se deben a reabsorción de la fluorescencia.

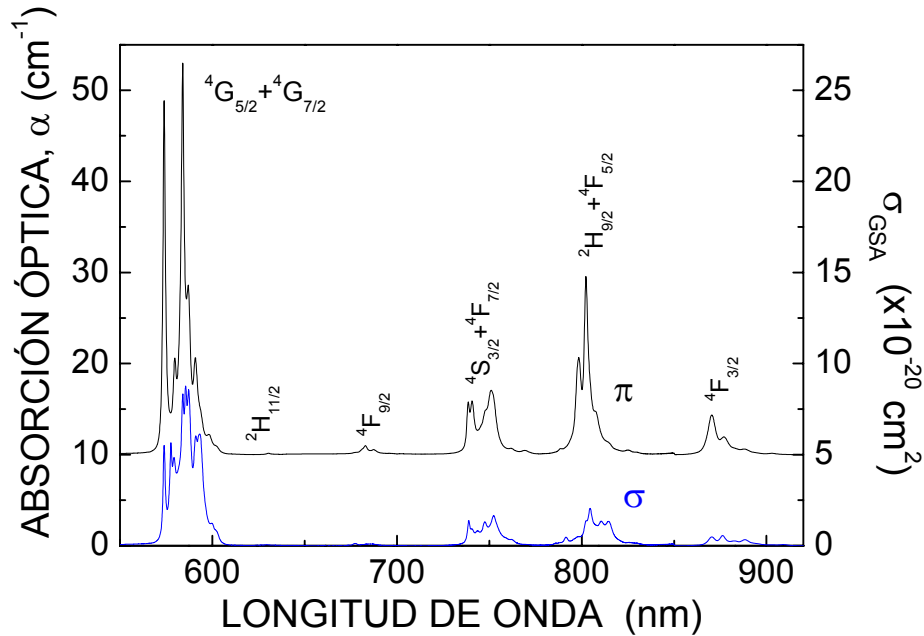


Figura 6.26. Espectros de absorción óptica a temperatura ambiente en polarizaciones σ y π de Nd^{3+} en $\text{NaLa}(\text{WO}_4)_2$. $[\text{Nd}] = 2.0 \times 10^{20} \text{ at.cm}^{-3}$.

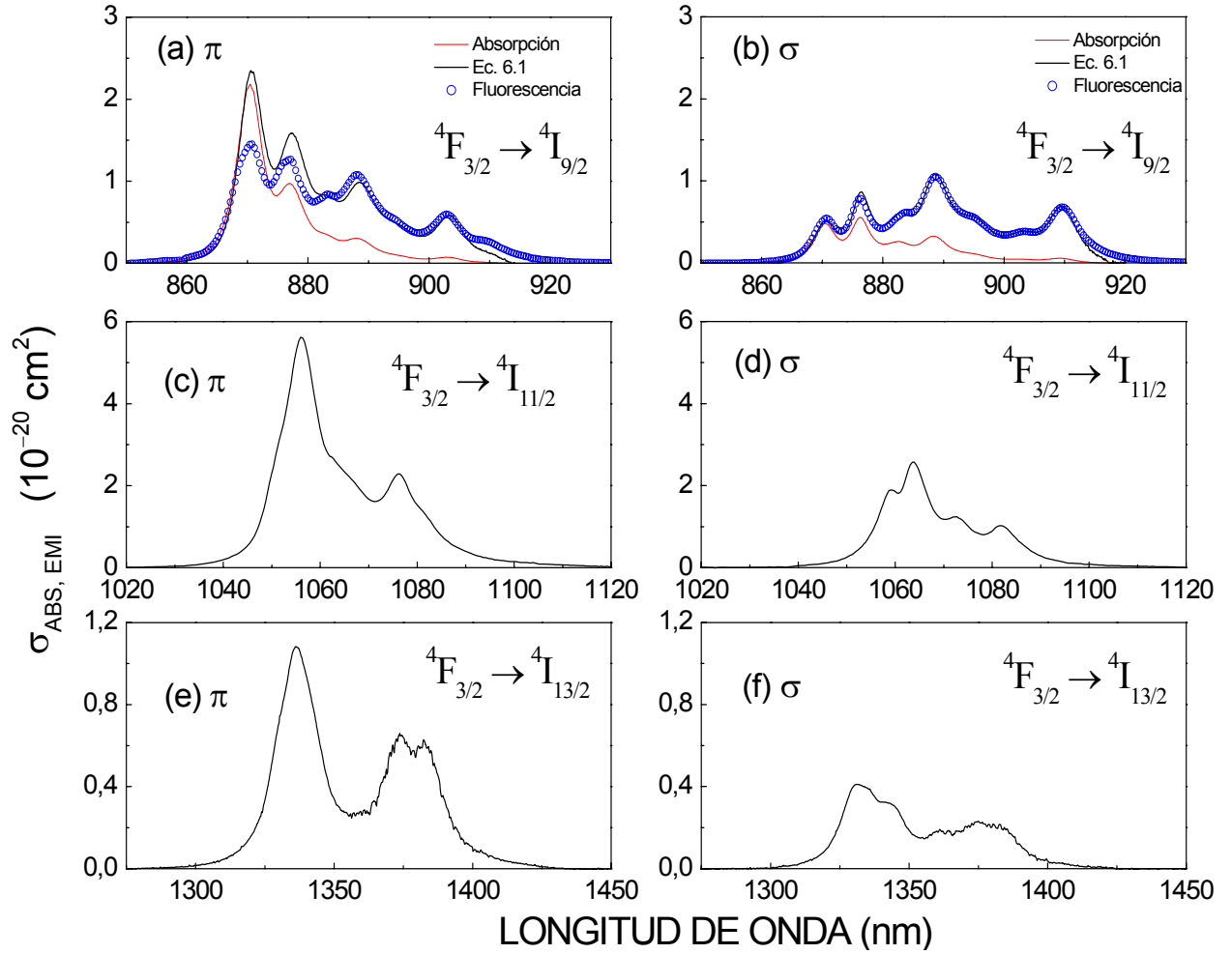


Figura 6.27. Sección eficaz de emisión σ_{EMI} a 300 K polarizada de las transiciones ${}^4\text{F}_{3/2} \rightarrow {}^4\text{I}_J$ del Nd^{3+} en $\text{NaLa}(\text{WO}_4)_2$, ($[\text{Nd}] = 2.0 \times 10^{20} \text{ at.cm}^{-3}$): (a) y (b) para $J = 9/2$, donde la línea roja es la sección eficaz de absorción, el perfil azul la fluorescencia experimental, y la línea continua negra la sección eficaz de emisión calculada por el método de reciprocidad; (c)-(f) son las secciones eficaces de emisión calculadas mediante el método Füchtbauer-Ladenburg: (c)-(d) para $J = 11/2$, y (e)-(f) para $J = 13/2$.

Como no es posible obtener σ_{ABS} para las transiciones ${}^4\text{I}_{11/2} \rightarrow {}^4\text{F}_{3/2}$ y ${}^4\text{I}_{13/2} \rightarrow {}^4\text{F}_{3/2}$, la σ_{EMI} para los otros dos canales láser, ${}^4\text{F}_{3/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{11/2}$, ${}^4\text{I}_{13/2}$, no se puede calcular mediante el método de reciprocidad. Se emplea el método Füchtbauer-Ladenburg^{55,56} tomando como referencia la σ_{EMI} de ${}^4\text{F}_{3/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{9/2}$. Se utiliza para ello la expresión

$$\sigma_{\text{EMI}} = \sigma_{\text{EMI}}^{\text{ref}} ({}^4\text{F}_{3/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{9/2}) \frac{I}{I_{\text{ref}}} \frac{\lambda^5}{\lambda_{\text{ref}}^5} \quad (\text{Ec. 6.5})$$

Las Figuras 6.27(c)-(f) muestran los resultados obtenidos para estas transiciones.

⁵⁵ B. F. Aull, H. P. Jenssen. *IEEE J. Quant. Electron.* **18**, 925, (1982).

⁵⁶ L. D. DeLoach, S. A. Payne, L. L. Chase, L. K. Smith, W. L. Kway, W. F. Krupke. *IEEE J. Quant. Electron.* **29**, 1179, (1993).

En una primera aproximación, para los canales $^4\text{F}_{3/2} \rightarrow ^4\text{I}_{11/2}$ y $^4\text{F}_{3/2} \rightarrow ^4\text{I}_{13/2}$ el rango de sintonía láser puede identificarse con el rango espectral de σ_{EMI} . En el caso de la transición $^4\text{F}_{3/2} \rightarrow ^4\text{I}_{9/2}$, debido a la reabsorción de la fluorescencia, la sección eficaz de ganancia $\sigma_{\text{GAN}} = \beta\sigma_{\text{EMI}} - (1 - \beta)\sigma_{\text{ABS}}$, puede utilizarse como una referencia del rango de sintonía. La Figura 6.28 muestra la sección eficaz de ganancia σ_{GAN} para la emisión $^4\text{F}_{3/2} \rightarrow ^4\text{I}_{9/2}$ para valores de β comprendidos en el rango 0.2-0.5, que resulta ser similar en ambas polarizaciones. Sin embargo, los mayores valores de σ_{EMI} para las otras dos transiciones $^4\text{F}_{3/2} \rightarrow ^4\text{I}_{11/2}$ y $^4\text{F}_{3/2} \rightarrow ^4\text{I}_{13/2}$ en configuración π sugieren mejor eficiencia láser y rangos de sintonía láser mayores en esta polarización.

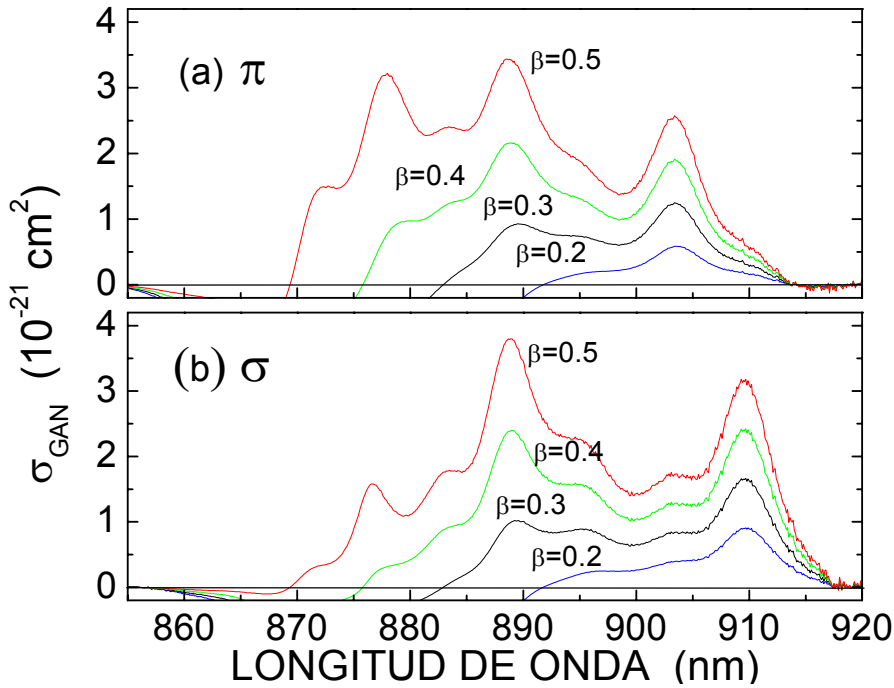


Figura 6.28. Sección eficaz de ganancia σ_{GAN} de la transición $^4\text{F}_{3/2} \rightarrow ^4\text{I}_{9/2}$ de Nd^{3+} en $\text{NaLa}(\text{WO}_4)_2$ a temperatura ambiente en polarizaciones σ y π . $[\text{Nd}] = 2.0 \times 10^{20} \text{ at.cm}^{-3}$.

6.3.4. Operación láser en régimen continuo en $1.06 \mu\text{m}$ de Nd^{3+} en $\text{NaLa}(\text{WO}_4)_2$

El estudio de la operación láser en continuo a $1.06 \mu\text{m}$ de Nd^{3+} en $\text{NaLa}(\text{WO}_4)_2$ se hizo utilizando el bombeo óptico un láser de Ti-zafiro sintonizado en la región espectral de la emisión del láser de diodo AlGaAs. La muestra fue un cristal $\text{Nd-NaLa}(\text{WO}_4)_2$, $[\text{Nd}] = 2.0 \times 10^{20} \text{ at.cm}^{-3}$, como el utilizado en la determinación de σ_{EMI} , cortado perpendicular al eje a , con espesor $L=6.515 \text{ mm}$ en la dirección del haz de bombeo, y sin

recubrimiento antireflectivo. Se utilizó una cavidad casi-hemisférica (plano convexa), con 105 mm de longitud. Los experimentos se realizaron con espejos de salida con transmisión $T_{OC} = 0.2\%$ y 3% a la longitud de onda del láser.

La operación láser se obtuvo con la luz de bombeo en configuración π (\mathbf{E}/c), y la emisión también resultó espontáneamente polarizada en π , confirmándose las predicciones derivadas de las Figuras 6.27(c) y (d). La Figura 6.29 muestra las relaciones entre la intensidad de la luz de bombeo y la emitida para los dos valores de la transmisión del espejo de salida. El umbral de potencia más bajo, 104 mW, y la máxima potencia emitida, 168 mW, se obtuvieron con $T_{OC} = 3\%$ en el espejo de salida. La eficiencia η es en este caso del 28 %. No se observaron efectos de degradación térmica bajo estas condiciones. La longitud de onda de la emisión láser λ_L se desplaza a longitudes de onda más cortas para valores superiores de T_{OC} , esto es, la menor potencia en la cavidad requiere mayor σ_{EMI} . De hecho, $\lambda_L = 1056.4$ nm con $T_{OC} = 3\%$ es precisamente la longitud de onda correspondiente a la máxima σ_{EMI} , Figura 6.27(c).

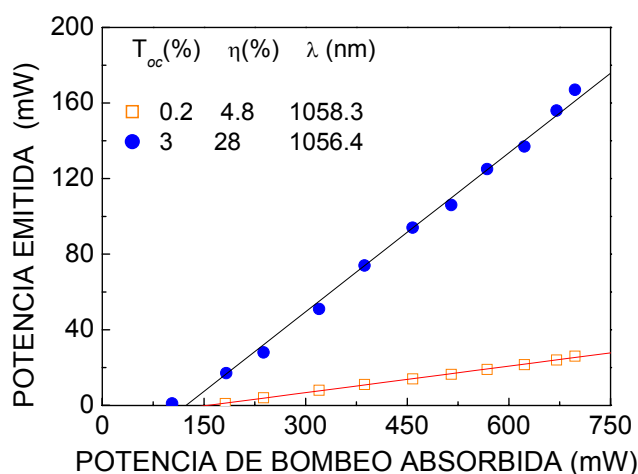


Figura 6.29. Potencia de salida frente a la potencia de bombeo absorbida para el cristal láser Nd- $\text{NaLa}(\text{WO}_4)_2$ en polarización π . Los ajustes lineales (líneas continuas) dan las pendientes de las eficiencias η para los dos valores de T_{OC} .

La comparación directa de la anterior eficiencia con las correspondientes a la operación láser de Nd^{3+} en otras matrices isoestructurales, $\text{NaY}(\text{WO}_4)_2$,^{57,58} $\text{NaGd}(\text{WO}_4)_2$,⁵⁹ y $\text{NaLa}(\text{MoO}_4)_2$,⁶⁰ se ve dificultada por las diferencias en la

⁵⁷ Z. Cheng, S. Zhang, K. Fu, J. Liu, H. Chen. *Jpn. J. Appl. Phys.*, **40**, 4038 (2001).

⁵⁸ K. Fu, Z. Wang, Z. Cheng, J. Liu, R. Song, H. Chen, Z. Shao. *Opt. Laser Technol.*, **33**, 593 (2001).

⁵⁹ N. Faure, C. Borel, M. Couchaud, G. Basset, R. Templier, and C. Wyon, *Appl. Phys. B – Lasers*, **63**, 593 (1996).

⁶⁰ E. V. Zharikov, D.A. Lis, A.M. Onishchenko, V.A. Romanyuk, K.A. Subbotin, S.N. Ushakov and A.V. Shestakov, *Quantum Electron.* **36**, 39 (2006).

configuración de las cavidades utilizadas, así como en los recubrimientos antirreflectantes utilizados en cada caso.

En definitiva, la característica más atractiva del cristal de $\text{NaLa}(\text{WO}_4)_2$ dopado con Nd^{3+} es la oportunidad que ofrece en el control de la longitud de onda de emisión mediante acoplamiento SRS o por sintonización dentro de la banda de emisión, y en el último caso eventualmente la obtención de pulsos ultracortos por bloqueo de modos.

Además, es muy notable el amplio rango de longitudes de onda de bombeo, desde 797 hasta 824 nm, para el cual se obtiene emisión láser. En la Figura 6.30 aparece su comparación con el rango de la absorción óptica en polarizaciones σ y π . El solapamiento que se observa entre ambas bandas es de gran interés para la aplicación de $\text{Nd-NaLa}(\text{WO}_4)_2$ en sistemas láser bombeados con diodos láser AlGaAs . Sin embargo la intensidad láser emitida está limitada por valores elevados de la absorción, que conllevarían la saturación en la emisión. La mejora de los resultados de eficiencia y potencia máxima de salida en la operación láser pasa, de todas maneras, por la optimización del proceso de crecimiento cristalino, para evitar las inhomogeneidades en el índice de refracción que aparecen en este cristal.

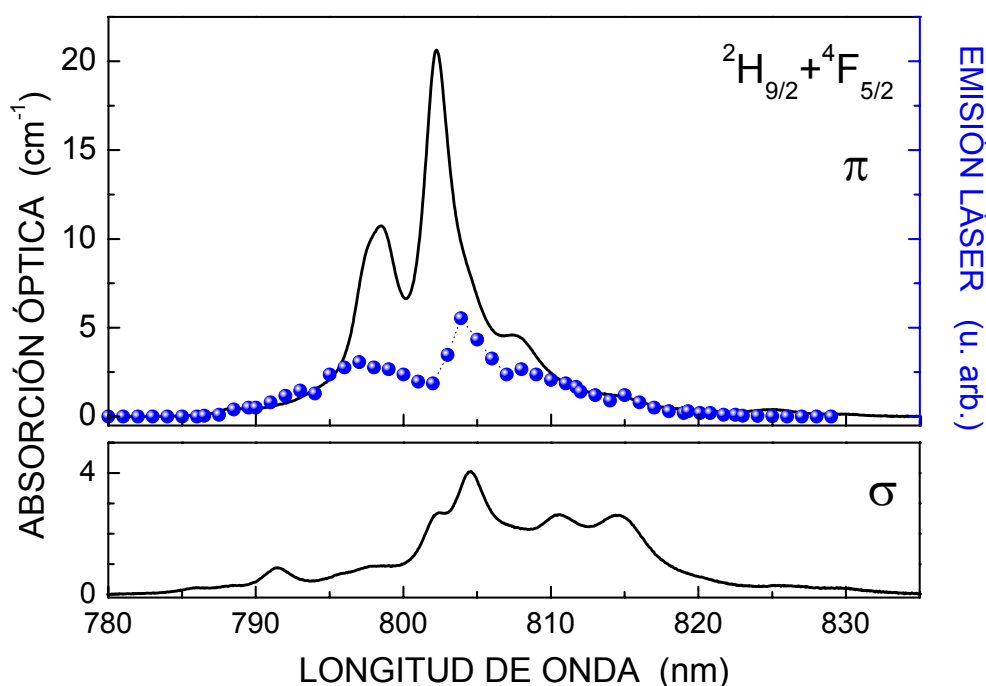


Figura 6.30. Secciones eficaces polarizadas de absorción del multiplete $^2\text{H}_{9/2} + ^4\text{F}_{5/2}$ de Nd^{3+} en $\text{NaLa}(\text{WO}_4)_2$ utilizado en el bombeo con Ti-zafiro o con láser de diodo. En puntos se representa la potencia de salida (polarización π) de la emisión a $\lambda_L = 1056$ nm en función de la longitud de onda de bombeo para una potencia incidente $P_{\text{inc}} = 740$ mW y $T_{\text{OC}} = 3\%$.

Determinación del índice de refracción no lineal en cristales desordenados de volframatos y molibdatos derivados de la sustitución de D^{2+} en DXO_4

7.1. Introducción. Bloqueo pasivo de modos por efecto Kerr

Desde su descubrimiento en 1986 ¹ sin duda alguna los mejores resultados relativos a la generación de pulsos láser ultracortos en el régimen de los femtosegundos fs (10^{-15} s), con potencias medias elevadas, se han conseguido con el láser de Ti-zafiro (en lo que sigue Ti-za). Así, en los primeros años de la década de los 90, después de la generación de pulsos estables de 190 fs mediante anclaje o bloqueo pasivo de modos con un absorbente

¹ P.F. Moulton, *J. Opt. Soc. Am. B* **3**, 125, 1986.

saturable,² se demostró la posibilidad de producir pulsos de 60 fs con un láser de Ti-za en un sistema que parecía no incluir ningún tipo de absorbente saturable.³ Esta aproximación a la producción de pulsos de fs se llamó inicialmente “bloqueo mágico de modos” (*magic mode-locking*), desencadenándose un gran esfuerzo para entender este resultado, que fue rápidamente explicado y que se denomina anclaje de modos por efecto de lente Kerr (*Kerr lens mode-locking*),⁴ KLM. Los siguientes párrafos harán un breve repaso de estos conceptos.

El efecto Kerr es un efecto óptico no lineal que tiene lugar como respuesta instantánea cuando una luz muy intensa se propaga en un medio dieléctrico, sea éste cristalino, vítreo, y también gaseoso. Su origen físico es una polarización no lineal generada en el medio, que modifica su índice de refracción en función de la intensidad de la luz $I(t, x)$, y que tiene dependencia temporal y espacial,

$$n(t, x) = n_0 + n_2 I(t, x)$$

donde n_0 y n_2 son los índices de refracción lineal y no lineal, respectivamente. Para los materiales de estado sólido, el valor n_2 es típicamente del orden de varios $10^{-16} \text{ cm}^2/\text{W}$.

El efecto Kerr implica que cuando un pulso óptico intenso se propaga en un medio no lineal se va a producir un retraso temporal o desplazamiento de fase que es mayor en el eje del haz (donde la intensidad es mayor) y menor en los bordes. La Figura 7.1 presenta un esquema explicativo de la distribución de la intensidad de un haz, asumiendo perfiles espacial y temporalmente gaussianos, y de la consiguiente variación del índice de refracción (para $n_2 > 0$), longitudinalmente, según el eje de propagación del haz, y transversalmente al mismo.

Considerando la dependencia transversal del perfil del haz, el efecto producido por la no linealidad Kerr supone una deformación del frente de onda, que produce el fenómeno denominado de auto-enfoque (*self-focusing*) del pulso (asumiendo n_2 positivo), esto es, el diámetro del haz es menor que el correspondiente a un pulso con intensidad débil, lo que viene ser un efecto de lente (*Kerr lens*), véanse las Figuras 7.1b y 7.2. El efecto de lente Kerr sólo se produce cuando la intensidad de la luz es extremadamente alta, como en el caso de un pulso láser obtenido por anclaje de modos.

² Y. Ishida, N. Sarukura, H. Nakano, *Conference: Ultrafast Phenomena VII*, OSA, California, 1990

³ D.E. Spence, P.N. Kean, W. Sibbett, *Conference: lasers and electro-optics*, OSA, California, 1990; D. E. Spence, P. N. Kean and W. Sibbett, *Opt. Lett.* **16**, 42 (1991).

⁴ U. Keller, *et al.*; *Opt. Lett.* **16**, 1024 (1991).

Si el énfasis se pone en la deformación del frente de onda a lo largo del eje de propagación, esto es, en la dependencia *temporal* del desplazamiento de fase en el pulso, lo que se produce es el retraso del centro del pulso óptico. Este efecto longitudinal supone el desplazamiento hacia el rojo de la parte frontal del pulso, y un desplazamiento hacia el azul en la parte posterior, efecto que se denomina de auto-modulación de fase (*self-phase modulation* SPM) del pulso, véase la Figura 7.3. Es importante señalar que el efecto de SPM genera una anchura de banda extra, esto es, un ensanchamiento espectral del pulso.

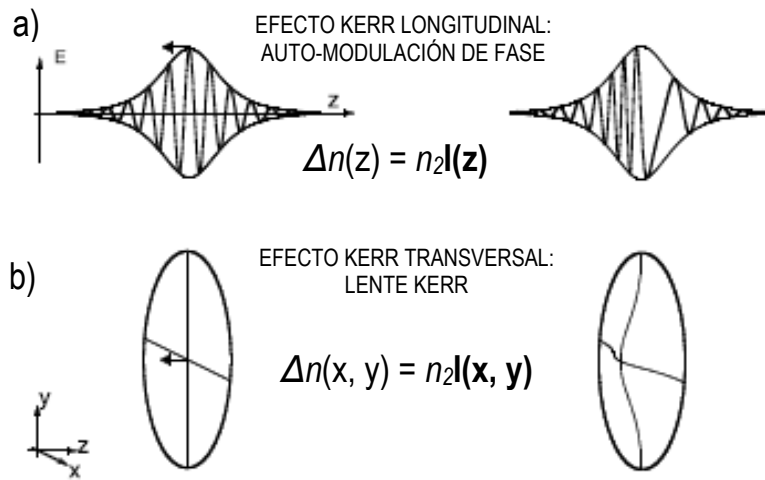


Figura 7.1 El efecto Kerr implica un cambio en el índice de refracción con dependencia espacio-temporal de la intensidad, a) longitudinalmente con la dirección de propagación produce auto-modulación de fase; b) transversalmente produce un efecto de lente en la parte central del perfil del haz.

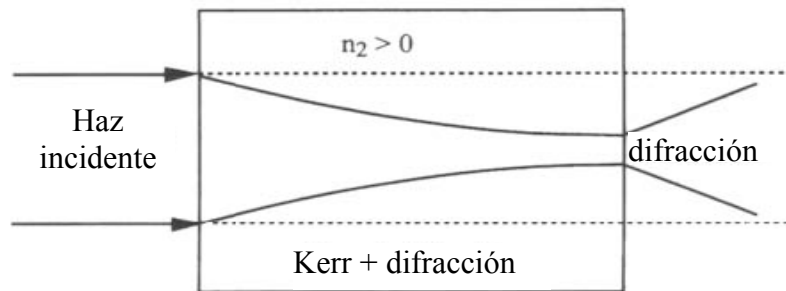


Figura 7.2. Efecto de auto-enfoque de un haz láser en un medio con $n_2 > 0$.

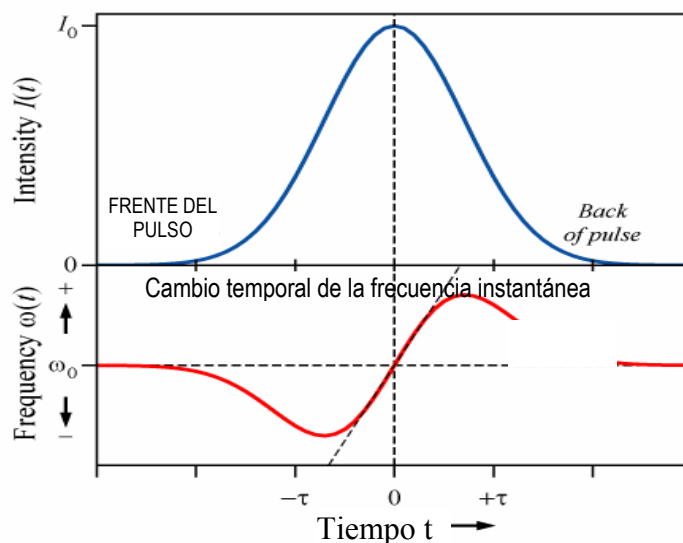


Figura 7.3. Un pulso (curva superior) propagándose en un medio no lineal experimenta un desplazamiento de frecuencia (curva inferior) debido a la auto-modulación de fase. El frente del pulso se desplaza a frecuencias inferiores, la parte posterior a mayores frecuencias. En el centro del pulso el desplazamiento en frecuencia es aproximadamente lineal.

La SPM no modifica la envolvente del pulso, pero se puede crear un pulso mucho más corto con la anchura de banda extra que se genera. Para explotar este ensanchamiento espectral en la generación de un pulso más corto, los componentes rojo y azul en los bordes temporales del pulso han de ser temporalmente retrasados y avanzados, respectivamente.

La respuesta extremadamente rápida y el ensanchamiento de banda de la no linealidad Kerr son factores muy atractivos para la generación de pulsos láser ultracortos en régimen de anclaje pasivo de modos, ya que actúa en el mismo sentido que un absorbente saturable muy rápido. Así, una forma de utilizar la no linealidad de fase del efecto Kerr para anclaje de modos es convertir la SPM en una auto-modulación efectiva de la amplitud (*self-amplitude modulation*, SAM). Los dispositivos iniciales de anclaje de modos basados en la conversión de SPM a SAM utilizaban una cavidad acoplada a la principal para este propósito. La SAM efectiva se produce porque la SPM en la cavidad acoplada produce una modulación de fase en el pulso que se suma constructivamente al máximo del pulso, y destructivamente en los bordes temporales en la cavidad principal, acortando por tanto la duración del pulso en la cavidad principal.⁵ Este *set-up* con

⁵ E.P. Ippen, H.A. Aus, L. Y. Liu, *J. Opt. Soc. Am. B* **6**, 1736 (1989).

cavidades acopladas, aunque en principio puede ser muy poderoso, tiene el gran inconveniente de que la cavidad auxiliar debe ser estabilizada interferométricamente.

Un método alternativo para convertir la no linealidad Kerr en un absorbente saturable efectivo se demostró en el láser de Ti:Za, el ya mencionado y denominado anclaje de modos por efecto Kerr, KLM.³ En KLM el efecto Kerr transversal produce una lente no lineal (véase la Figura 7.1), y el auto-enfoque producido significa que los máximos con alta intensidad en la cavidad láser ven reducida su estructura transversal en tamaño, y son menos vulnerables a pérdidas ópticas en la cavidad, mientras que los de intensidades débiles experimentan mayores pérdidas. En combinación con una rendija o apertura en el sistema se incrementaría la diferencia entre las pérdidas experimentadas por los máximos de débil intensidad y los de alta intensidad, y se produce un absorbente saturable rápido eficiente, lo que conduce a la operación láser en régimen de bloqueo pasivo de modos.^{6,7,8} En esta configuración el efecto de auto-enfoque de la lente Kerr se utiliza más eficientemente en la formación del pulso si la cavidad se configura para soportar únicamente operación pulsada, prohibiéndose la operación en continuo del láser.

Aunque el efecto Kerr es suficientemente intenso para sostener el anclaje de modos usualmente no es capaz de iniciar el proceso. Para solventar esta limitación se utiliza un SESAM integrado en un espejo, que estabiliza el sistema.⁹

Ha sido precisamente la explotación de esta técnica de SESAM-KLM lo que ha permitido la generación de los pulsos de ≈ 5 fs en láseres de Ti:zafiro.^{8,10,11} Sin embargo, los inconvenientes de este material en el aspecto referente al requerimiento de bombeo óptico en la región visible, tal como se indicó en la Introducción, nos hacen volver una vez más la atención a los cristales láser dopados con lantánidos trivalentes, en especial Yb^{3+} y Tm^{3+} , en razón a su bombeo optimizado con los asequibles láseres de diodos semiconductores, InGaAs y AlGaAs, respectivamente.

Desde este punto de vista se ha estudiado con gran interés el potencial de los cristales láser de dobles volfratos (DW) monoclinicos $\text{KT}(\text{WO}_4)_2$ con $\text{T} = \text{Y}^{3+}$, Gd^{3+} , y

⁶ F. Salin, J. Squier, M. Piché, *Opt. Lett.* **16**, 1674 (1991).

⁷ D.K. Negus, L. Spinelli, N. Goldblatt, G. Feugnet, en *Advanced Solid-State Lasers*, G. Dubé and L. Chase, Eds. (Optical Society of America, Washington DC), 1991, vol. 10, pp120-124.

⁸ U. Keller, G.W. Hoof, W.H. Knox, J.E. Cunningham, *Opt. Lett.* **16**, 1022 (1991).

⁹ D.H. Sutter, *Opt Lett* **24** (9) 631 (1999)

¹⁰ U. Morgner, *Opt. Lett* **24** (6) 411 (1999)

¹¹ R. Ell, U. Morgner, F. X. Kartner, J. G. Fujimoto, E. P. Ippen, V. Scheuer, G. Angelow, T. Tschudi, M. J. Lederer, A. Boiko, and B. Luther-Davies, *Opt Lett.* **26** (6) 373 (2001)

Lu^{3+} . Los cristales $\text{KT}(\text{WO}_4)_2$ están caracterizados por una fuerte anisotropía biaxial y una adecuada combinación de una amplia banda de ganancia, altas secciones eficaces de emisión ($\approx 3 \times 10^{-20} \text{ cm}^2$) y relativamente buenas propiedades térmicas, por lo que han encontrado numerosas aplicaciones principalmente en sistemas láser de alta potencia en régimen continuo y pulsado^{12,13,14}, y como láseres Raman estimulado de estado sólido.¹⁵ Inicialmente en $\text{Yb-KGd}(\text{WO}_4)_2$ se generaron pulsos de 176 fs, con una potencia media de 1.1 W, utilizando espejos SESAM, con bloqueo de modos, y con $\text{Yb-KY}(\text{WO}_4)_2$ se demostró operación láser KLM bajo bombeo con diodos, con pulsos láser de 71 fs y 107 fs.^{16,17}

En los cristales con estructura cristalográfica tetragonal $\text{AT}(\text{XO}_4)_2$ con $\text{A} = \text{Li}^+$ o Na^+ , $\text{T} =$ lantánidos trivalentes o Bi^{3+} , $\text{X} = \text{Mo}^{6+}$, W^{6+} , el ensanchamiento inhomogéneo de las bandas de absorción y emisión de los dopantes ópticamente activos supone la disminución de las secciones eficaces de emisión y absorción con respecto a las de los dobles volframatos monoclinicos $\text{KT}(\text{WO}_4)_2$, pero contribuye a la mayor anchura de la banda de ganancia, lo que permite obtener mayor sintonía de la emisión láser, 69 nm alrededor de $\lambda=1038 \text{ nm}$ en $\text{Yb-NY}(\text{WO}_4)_2$,¹⁸ tal como se ha visto anteriormente, o los 212 nm en torno a 1930 nm en $\text{Tm-NaGd}(\text{WO}_4)_2$,¹⁹. Este amplio rango de longitudes de onda soporta la generación de pulsos láser ultracortos, con duraciones de 90, 80 y 53 fs, en los cristales de $\text{Yb-NaGd}(\text{WO}_4)_2$,²⁰ $\text{Yb-NaLu}(\text{WO}_4)_2$,²¹ y $\text{Yb-NaY}(\text{WO}_4)_2$ ¹⁸ respectivamente, mediante bloqueo pasivo de modos.

¹² A. Krueger, F. Philippe. *Photonics Spectra*, **38**, 46 (2004)

¹³ E. Hellstrom, S. Bjurshagen, V. Pasiskevicius, J. Liu, V. Petrov, U. Griebner. *Appl. Phys. B*, **83**, 235 (2006).

¹⁴ F. Brunner, T. Südmeyer, E. Innerhofer, F. Morier-Genoud, R. Paschotta, V. E. Kisel, V. G. Scherbitsky, N. V. Kuleshov, J. Gao, K. Contag, A. Giesen, U. Keller. *Opt. Lett.* **27**, 1162 (2002).

¹⁵ A. A. Kaminskii, S. N. Bagayev, K. Ueda, H. Nishioka, Y. Kubota, X. Chen, A. Kholov. *Jap. J. Appl. Phys.* **34**, L1461 (1995).

¹⁶ H. Liu, J. Nees, G. Mourou, *Opt. Lett.* **26**, 1723 (2001).

¹⁷ A. A. Lagatski, C. T. A. Brown, W. Sibbet. *Opt. Express* **12**, 3928 (2004).

¹⁸ A. García-Cortés, J. M. Cano-Torres, M. D. Serrano, C. Cascales, C. Zaldo, S. Rivier, X. Mateos, U. Griebner and V. Petrov, *IEEE J. Quant. Electron.* **43**, 758 (2007).

¹⁹ J.M. Cano-Torres, M.D. Serrano, C. Zaldo, M. Rico, X. Mateos, J. Liu, U. Griebner, V. Petrov, J.M. Valle, M. Galán and G. Vieira, *J. Opt. Soc. Am.* **23**, 2494 (2006)

²⁰ C. Cascales, M. D. Serrano, F. Esteban-Betegon, C. Zaldo, R. Peters, J. Johannsen, M. Mond, K. Peterman, G. Huber, L. Ackermann, D. Rytz, C. Dupré, M. Rico, U. Griebner, V. Petrov, *Phys. Rev. B* **17**, 174114 (2006).

²¹ A. García-Cortés, X. Han, J. M. Cano-Torres, C. Cascales, C. Zaldo, X. Mateos, V. Petrov and F. J. Valle, *J. Appl. Phys.* **101**, 063110 (2007)

Como en el caso de los $\text{KT}(\text{WO}_4)_2$ monoclinicos, cabe pensar que la posible no linealidad Kerr de los cristales $\text{AT}(\text{XO}_4)_2$ tetragonales desordenados pueda ser explotada, en combinación con el anclaje de modos, para generar pulsos láser aún más cortos que los demostrados hasta el momento. Por otro lado, en aplicaciones como convertidores de frecuencia Raman de los cristales $\text{NaT}(\text{WO}_4)_2$ ^{22,23} operando a elevadas intensidades de circulación, la inicialmente débil modulación espacial del haz láser puede ser sustancialmente amplificada en el medio Kerr. Adicionalmente, la combinación de KLM con SESAM permite conseguir procesos de auto-inicio en la generación del pulso de forma fiable.²⁴ La caracterización de la no linealidad Kerr de los cristales láser $\text{AT}(\text{XO}_4)_2$ tetragonales desordenados es indispensable para evaluar los parámetros que deben ser controlados en un proceso KLM efectivo de producción de pulsos láser ultracortos.²⁵ Sin embargo, este estudio no se ha llevado a cabo hasta la fecha.

En este Capítulo se presenta la caracterización del coeficiente de la no linealidad Kerr, el índice de refracción no lineal n_2 , mediante la técnica de *z-scan*, en los cristales láser tetragonales basados en Na, tanto puros como dopados con lantánidos trivalentes Nd, Yb o Tm, y en el triple molibdato $\text{Yb-Li}_3\text{Gd}_3\text{Ba}_2(\text{MoO}_4)_8$, cuya descripción detallada se abordará en el próximo Capítulo. Esta información permitirá seleccionar la matriz más adecuada para la generación de pulsos ultracortos mediante KLM dentro de la familia de cristales de $\text{NaT}(\text{XO}_4)_2$.

7.2. Fundamentos teóricos del cálculo del índice de refracción no lineal

La magnitud y signo del índice de refracción no lineal n_2 de los cristales estudiados se caracterizaron con la configuración *z-scan*.²⁶ En la Sección 2.11 puede verse una breve descripción de esta técnica y de la configuración experimental de la misma. El método se basa en la dependencia de la potencia transmitida a través de una apertura situada en el campo lejano de la posición de la muestra con respecto al punto focal del haz láser que la

²² A. García-Cortés, C. Cascales, A. de Andrés, C. Zaldo, E.V. Zharikov, K.A. Subbotin, S. Bjurshagen, V. Pasiskevicius, M. Rico, *IEEE J. Quant. Electron.* **43**, 157 (2007).

²³ V. Pasiskevicius, S. Bjurshagen, M. D. Serrano, A. García, M. Rico, C. Zaldo. Artículo CMW7 en *Lasers and Photonic Applications Systems Technologies*, OSA, 2007, <http://www.opticsinfobase.org/abstract.cfm?URI=CLEO-2007-CMW7>.

²⁴ D. H. Sutter, G. Steinmeyer, L. Gallmann, N. Matuschek, F. Morier-Genoud, U. Keller, V. Scheuer, G. Angelow and T. Tschudi, *Opt. Lett.* **24**, 631 (1999).

²⁵ V. L. Kalashnikov, E. Sorokin, I. Sorokina, *IEEE J. Quant. Electron* **39**, 323 (2003).

²⁶ M. Sheik-Bahae, A. A. Said, T.-H. Wei, D. J. Hagan, E. W. van Stryland, *IEEE J. Quant. Electron* **26**, 760 (1990).

atraviesa. Al trasladar la muestra en torno al foco en la dirección del eje propagación del haz, z , la transmisión a través de la rendija se modifica debido al efecto Kerr y a la absorción de dos fotones, si se considera sólo el orden más bajo de no linealidad, χ^3 . Para valores moderados de la intensidad I del láser dentro de la muestra se puede considerar una no linealidad cúbica en el índice de refracción, que puede describirse como:

$$n = n_0 + \Delta n(I) = n_0 + n_2(I) \quad (\text{Ec. 7.1})$$

donde n_0 y n_2 son el índice de refracción lineal y no lineal respectivamente.

Para un haz espacialmente gaussiano y un grosor de muestra, L , menor que la longitud de difracción Rayleigh del haz, $z_0 = \pi w_0^2/\lambda$ (condición de muestra fina), se puede definir el cambio de fase instantáneo que se produce a lo largo del eje de propagación del haz cuando la muestra se encuentra en el foco (denotado por el subíndice cero) como

$$\Delta\Phi_0(t) = n_2 I_0(t) L_{\text{eff}} 2\pi/\lambda \quad (\text{Ec. 7.2})$$

siendo $L_{\text{eff}} = (1 - e^{-\alpha L})/\alpha$, donde α es el coeficiente de absorción lineal, y siendo $I_0(t)$ la dependencia temporal de la irradiancia en el foco. Debido a que en las longitudes de onda en las que se midió n_2 la absorción lineal es despreciable se puede hacer la aproximación $L_{\text{eff}} \approx L$. Con radiación pulsada el sistema mide el promedio temporal de cambia en la fase del pulso, y por consiguiente la variación temporal del índice de refracción $\langle \Delta n_0(t) \rangle$. Para una respuesta no lineal instantánea en la escala temporal y un pulso gaussiano, este promedio es

$$\langle \Delta n_0(t) \rangle = n_2 I_0(0)/\sqrt{2} \quad (\text{Ec. 7.3})$$

donde $I_0(0)$ corresponde con el máximo de irradiancia del pulso.

Si la distancia de propagación en el espacio libre entre la apertura y la muestra es mucho mayor que z_0 , la apertura es pequeña y $|\Delta\Phi_0| \leq \pi$, se puede escribir la transmitancia en función de z de la forma:²⁶

$$T(z, \Delta\Phi_0) \approx 1 - \frac{4\Delta\Phi_0 x}{(x^2 + 9)(x^2 + 1)} \quad (\text{Ec. 7.4})$$

donde $x = z/z_0$. Resolviendo la Ec. 7.3, la diferencia entre la transmitancia normalizada del pico y del valle, ΔT_{pv} , resulta ser linealmente proporcional a $|\Delta\Phi_0|$:

$$\Delta T_{pv} \approx 0.406(1-S)^{0.25} |\Delta \Phi_0| \quad (\text{Ec. 7.5})$$

donde S es la transmitancia lineal de la apertura.

Empleando las Ecs. 7.2 y 7.5, y teniendo en cuenta que la radiación utilizada es pulsada, el índice de refracción no lineal se puede calcular mediante la siguiente fórmula:

$$n_2 = \sqrt{2} \frac{\Delta \Phi_0}{I_0 L} \frac{\lambda}{2\pi} = \sqrt{2} \frac{\Delta T_{pv}}{0.406 I_0 L (1-S)^{0.25}} \frac{\lambda}{2\pi} \quad (\text{Ec. 7.6})$$

donde I_0 es la irradiancia máxima que atraviesa la muestra en el foco.

Las pérdidas no lineales asociadas con la absorción de dos fotones (TPA) pueden ser importantes para pulsos de alta potencia y con energías fotónicas por encima de la mitad de la energía del borde de absorción interbanda. Para evaluar este coeficiente, β , se mide la traza z -scan con $S = 1$:

$$T(z)|_{S=1} = e^{-\alpha L} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{\ln[1 - q(z, t)]}{q(z, t)} dt \quad (\text{Ec. 7.7})$$

donde $q(z, t) = \beta I_0(t) L_{eff} / (1 + z^2 / z_0^2)$.

Los detalles de las medidas experimentales se han descrito en la Sección 2.11.

Los cristales utilizados se orientaron por el método de Laue, se cortaron y pulieron según el eje a , de tal forma que fuesen accesibles las polarizaciones σ (B//c) y π (E//c). Los espesores de las muestras estuvieron en el rango 0.639 a 2.081 mm. Los cristales dopados en Nd, Yb y Tm que se han medido fueron los mismos que se emplearon en los experimentos láser,^{18,20,21,22,27,28} con concentraciones en el rango ~ 2.0 - $4.5 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$.

²⁷ M. Rico, J. Liu, J. M. Cano-Torres, A. García-Cortés, C. Cascales, C. Zaldo, U. Griebner and V. Petrov, *Appl. Phys. B*, **81**, 621 (2005).

²⁸ J. M. Cano-Torres, X. Han, A. García-Cortés, M. D. Serrano, C. Zaldo, F. J. Valle, X. Mateos, S. Rivier, U. Griebner and V. Petrov, *Mat. Sc. Eng. B*, **146**, 22 (2008)

7.3 Resultados y Discusión

Las Figuras 7.4 a 7.6 muestran las trazas o curvas de transmitancia *z-scan* polarizadas de los cristales medidos, donde el eje vertical representa la transmitancia normalizada a su valor lejos del foco ($z \gg z_0$), y el eje horizontal la posición de la muestra como z/z_0 . El grosor de los cristales satisface la condición de muestra fina en todos los casos, ya que $z_0 \approx 2.4$ mm para $\lambda = 820$ nm, y $z_0 \approx 2.3$ mm para $\lambda = 850$ nm. Para muestras finas toda la información está teóricamente contenida en el rango $\pm z_0$,²⁶ pero las medidas se han realizado en un rango $\pm 15z_0$ para así obtener el fondo ($z \gg z_0$), y solventar posibles problemas derivados de las imperfecciones en la superficie del cristal o en la forma espacial del láser, así como debidos a la posible incidencia no normal del haz láser sobre la superficie del cristal o a que las caras de éste no sean perfectamente paralelas.

Se han empleado las Ecuaciones 7.3 a 7.5 y perfiles gaussianos del haz y de la forma del pulso en el ajuste teórico de cada medida,²⁶ que aparece en las figuras como una línea continua. Como puede observarse, los ajustes teóricos reproducen satisfactoriamente los datos experimentales.

Como paso previo para asegurar la validez de los resultados de las medidas, inicialmente se midió a 820 nm la traza *z-scan* de un vidrio de referencia, el BK 7, con un espesor de 1.196 mm, cuyo valor de n_2 estimado fue 4.5×10^{-16} cm²/W. Este valor está dentro del rango de los valores que se han indicado en la literatura para este material, 4.71×10^{-16} cm²/W y 3.45×10^{-16} cm²/W,^{29,30,31,32} para medidas realizadas en la región del infrarrojo cercano. Así pues, la incertidumbre en la determinación de n_2 , que procede principalmente de la determinación de la irradiancia máxima o de pico, en el foco, es del 20 %, del mismo orden que en otras medidas de *z-scan*,²⁶ incluidas aquellas que se refieren a cristales de dobles volframatos KT(WO₄)₂.^{33,34,35} Por otro lado, midiendo una misma muestra varias veces en condiciones similares se concluyó que la incertidumbre en estas medidas cuando se comparan entre sí es del orden del 10%.

²⁹ A. Owyong, R. W. Hellwarth, and N. George, *Phys. Rev. B* **5**, 628 (1972).

³⁰ J. T. Fournier and E. Snitzer, *IEEE J. Quant. Electron.* **10**, 473 (1974).

³¹ X. Chen, Y. Leng, J. Liu, Y. Zhu, R. Li, and Zh. Xu, *Opt. Commun.* **259**, 331(2006).

³² D. Huang, M. Ulman, L. H. Acioli, H. A. Haus, and J. G. Fujimoto, *Opt. Lett.*, **17**, 511 (1992).

³³ A. Major, I. Nikolakakos, J. S. Aitchison, A. I. Ferguson, N. Langford, P. W. E. Smith, *Appl. Phys. B* **77**, 433 (2003).

³⁴ A. Major, J. S. Aitchison, P. W. E. Smith, F. Druon, P. Georges, P. Viana and G. P. Aka, *Appl. Phys. B* **80**, 199 (2005).

³⁵ A. I. Vodchits, V. P. Kozich, V. A. Orlovich, P. A. Apanasevich, *Opt. Commun.* **263**, 304 (2006).

La medida de n_2 a 820 nm evita en gran medida la absorción lineal del Yb^{3+} , y ya que no se está muy lejos de la región de láser de los materiales dopados con Yb^{3+} , ~1020-1070 nm, no es de esperar que se produzcan diferencias de importancia.³⁴ Para los cristales dopados con Nd^{3+} la emisión láser se produce en un rango de longitudes de onda similar,²² pero la longitud de onda de bombeo se desplazó a 850 nm para evitar la absorción lineal del multiplete $^2\text{H}_{9/2} + ^4\text{F}_{5/2}$. Esta longitud de onda también se utilizó en el cristal dopado con Tm^{3+} , que tiene una banda de absorción lineal centrada en 795 nm.²⁸

Excepto en $\text{NaLu}(\text{WO}_4)_2$, en todas las demás muestras se observó en mayor o menor medida absorción no lineal. Para eliminar su efecto en las trazas de z-scan, se empleó un procedimiento estándar de normalización de las trazas con apertura $S < 1$ a las trazas con apertura $S = 1$, que es la situación donde sólo se observa la absorción no lineal.²⁶

La Tabla 7.1 recoge las condiciones de medida y los valores de n_2 obtenidos para los cristales estudiados. A excepción del cristal $\text{Yb-Li}_3\text{Gd}_3\text{Ba}_2(\text{MoO}_4)_8$, que no mostró no linealidad, todos los demás con composiciones $\text{NaT}(\text{XO}_4)_2$ presentaron valores de n_2 positivos, en polarizaciones σ y π . Entre los cristales láser $\text{NaT}(\text{WO}_4)_2$ dopados con lantánidos los valores más pequeños de n_2 corresponden a aquellos con iones T^{3+} con mayor radio iónico, esto es, $\text{NaLa}(\text{WO}_4)_2$ y $\text{NaGd}(\text{WO}_4)_2$, que tienen n_2 similar a los indicados para los cristales no dopados y láser monoclinicos $\text{KY}(\text{WO}_4)_2$ y $\text{KGd}(\text{WO}_4)_2$, véase la Tabla 7.1. Por otra parte, para los cristales con composiciones $\text{Yb-NaY}(\text{XO}_4)_2$ la presencia de $\text{X} = \text{W}^{6+}$ o Mo^{6+} no parece suponer una diferencia apreciable en la intensidad de la no linealidad Kerr.

Sin duda alguna, $\text{NaBi}(\text{WO}_4)_2$ presenta el mayor valor de n_2 entre todos los cristales tetragonales desordenados $\text{NaT}(\text{XO}_4)_2$ que se han medido, a pesar de que el radio iónico de Bi^{3+} es tan grande como el de La^{3+} . El elevado valor de n_2 para $\text{NaBi}(\text{WO}_4)_2$ comparado con los encontrados para los otros cristales láser $\text{NaT}(\text{WO}_4)_2$ está relacionado con las características específicas de la configuración electrónica de Bi^{3+} con relación a la que presentan los lantánidos, esto es, el par no enlazado $6s^2$ de Bi^{3+} que introduce efectos estereoelectrónicos característicos en su primera esfera de coordinación electrónica, que sería responsable de esta alta no linealidad. De hecho, en vidrios con cationes de los metales pesados Pb^{2+} o Bi^{3+} , la hiperpolarizabilidad asociada al par $6s^2$ no enlazado es el factor que explica sus índices no lineales elevados.³⁶

³⁶ X. Feng, A. Mairaj, D. W. Hewak and T.M. Monro, *J. Lightwave Tech.* **23**, 2046 (2005).

La no linealidad de NaBiW es también sustancialmente mayor que la encontrada tanto para los cristales monoclinicos ordenados $\text{KT}(\text{WO}_4)_2$,^{33,35,37} como en otros cristales láser de femtosegundos conocidos, $\text{Ca}_4\text{GdO}(\text{BO}_3)_3$,³⁴ $\text{Sr}_3\text{Y}(\text{BO}_3)_3$,³⁴ $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$,³⁸ y el propio Ti-zafiro,^{39,40} véase la Tabla 7.1.

La diferencia entre los valores para las polarizaciones σ y π de los cristales $\text{NaT}(\text{XO}_4)_2$ medidos está dentro de la incertidumbre experimental, con la excepción una vez más de de $\text{NaBi}(\text{WO}_4)_2$, para el que n_2 es significativamente mayor en polarización σ , véase la Tabla 7.1. Este aumento en la diferencia de los valores de n_2 es consistente con la mayor anisotropía encontrada en los cristales tetragonales con Bi^{3+} en su composición,^{41,42,43} en relación a los cristales isoestructurales con lantánidos (Y, La-Lu).^{18,20,21,27}

El valor del índice de refracción no lineal está relacionado con el valor del coeficiente TPA. En la mayoría de los cristales se observó un cierto grado de TPA a las relativamente elevadas intensidades utilizadas. Sin embargo, $\text{NaBi}(\text{WO}_4)_2$ mostró sin duda alguna la mayor TPA, con $\beta = 0.4 \text{ cm/GW}$, mientras que el valor de coeficiente fue ~ 0.09 y $\beta \sim 0.04 \text{ cm/GW}$ para $\text{NaGd}(\text{WO}_4)_2$ y $\text{NaLu}(\text{WO}_4)_2$, respectivamente. Esta diferencia está relacionada con la diferencia energética de las bandas de absorción en el infrarrojo, que van desde 3.397 eV en $\text{NaBi}(\text{WO}_4)_2$ ^{41,43} a 4.147 eV y 4.291 en $\text{NaGd}(\text{WO}_4)_2$ ²⁰ y $\text{NaLu}(\text{WO}_4)_2$,¹⁸ respectivamente.

Los anteriores resultados nos permiten concluir que todos los cristales tetragonales desordenados $\text{NaT}(\text{XO}_4)_2$, y especialmente $\text{NaBi}(\text{WO}_4)_2$, son buenos candidatos en razón de su no linealidad Kerr para operación KLM dirigida a la generación de pulsos láser ultracortos.

Como hasta la fecha el crecimiento por el método Czochralski de cristales de $\text{NaBi}(\text{WO}_4)_2$ con niveles adecuados de cationes activos láser Yb^{3+} o Tm^{3+} ha sido infructuoso dada la gradual modificación de las propiedades del fundido al incrementarse la concentración del catión dopante,⁴³ se deberán contemplar otros métodos alternativos para su crecimiento.

³⁷ K. V. Yumashev, N. N. Posnov, P. V. Prokoshin, V. L. Kalashnikov, F. Mejid, I. G. Poloyko, V. P. Mikhailov and V. P. Kozich, *Opt. Quantum Electron.*, **32**, 43 (2000).

³⁸ R. Adair, L. L. Chase, S. A. Payne, *Phys. Rev. B* **39**, 3337 (1989).

³⁹ R. DeSalvo, A. A. Said, D. J. Hagan, E. W. Van Stryland, and M. Sheik-Bahae, *IEEE J. Quantum Electron.* **32**, 1324 (1996).

⁴⁰ A. Major, F. Yoshino, I. Nikolakakos, J. S. Aitchison, and P. W. E. Smith, *Opt. Lett.* **29**, 602 (2004).

⁴¹ M. Rico, A. Méndez-Blas, V. Volkov, M. A. Monge, C. Cascales, A. Kling, M. T. Fernández-Díaz and C. Zaldo, *J. Opt. Soc. Am. B* **23**, 2066 (2006).

⁴² A. Méndez-Blas, M. Rico, V. Volkov, C. Zaldo and C. Cascales, *Phys. Rev. B*, **75**, 174208 (2007).

⁴³ V. Volkov, M. Rico, A. Méndez-Blas and C. Zaldo, *J. Phys. Chem. Sol.* **63**, 95 (2002).

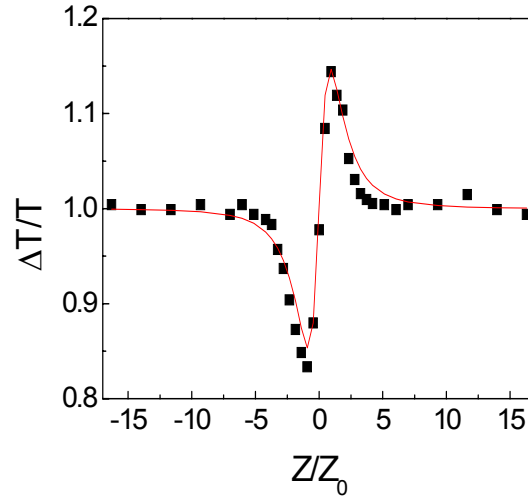


Figura 7.4. En puntos se muestra la traza z -scan experimental obtenida en el vidrio BK-7 y en línea continua su ajuste teórico empleando la Ec. 7.4.

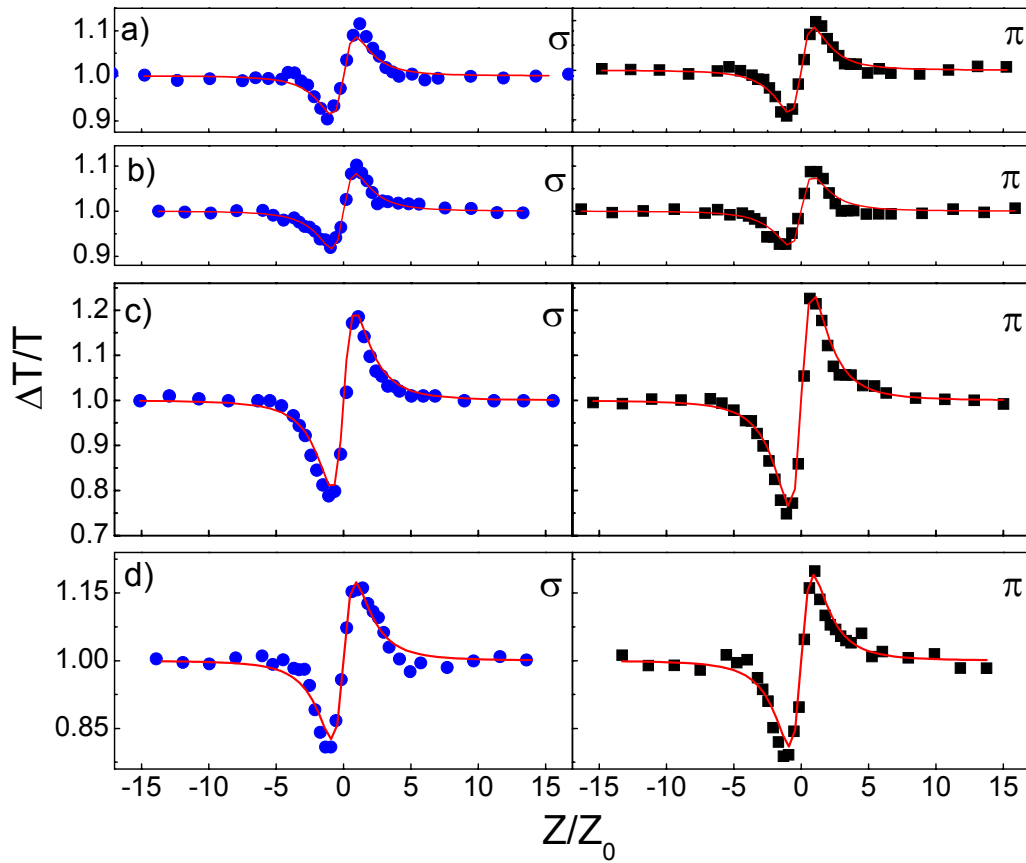
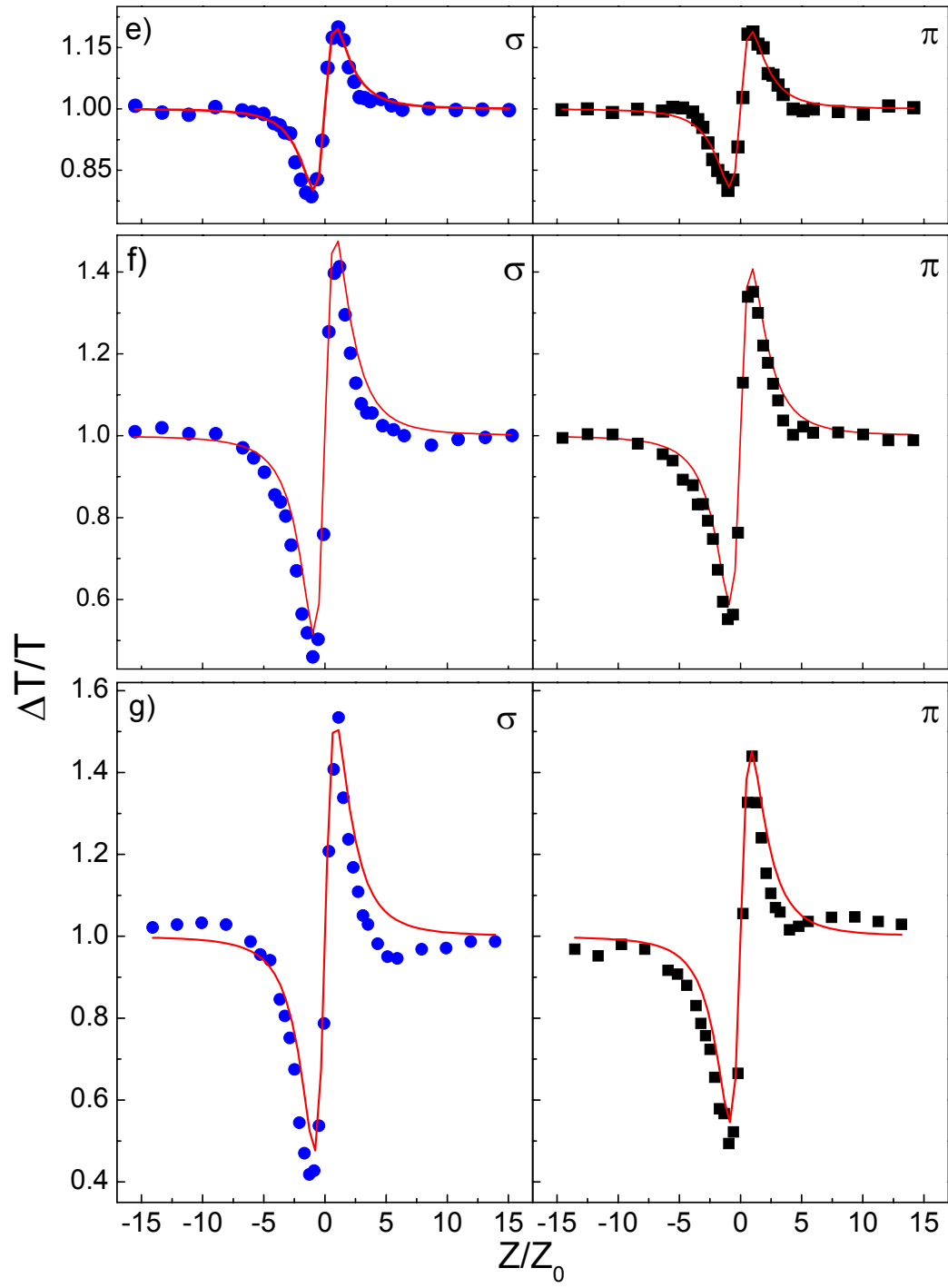


Figura 7.5. Resultados experimentales, en polarizaciones σ y π , de las trazas z -scan medidas (puntos) y ajuste teórico (línea continua): a) Nd-NaLa(WO₄)₂, b) Tm-NaLa(WO₄)₂, c) Yb-NaGd(WO₄)₂, d) NaLu(WO₄)₂, y en la página siguiente e) Yb-NaY(MoO₄)₂, f) Yb-NaY(WO₄)₂, g) NaBi(WO₄)₂. Nótese que para NaGd(WO₄)₂ las trazas z -scan de las polarizaciones σ y π se midieron a diferentes irradiancias, $I_0 = 5.3 \times 10^{10}$ y 6.4×10^{10} W/cm², respectivamente. Otros detalles de las muestras utilizadas y condiciones de medida aparecen en la Tabla 7.1



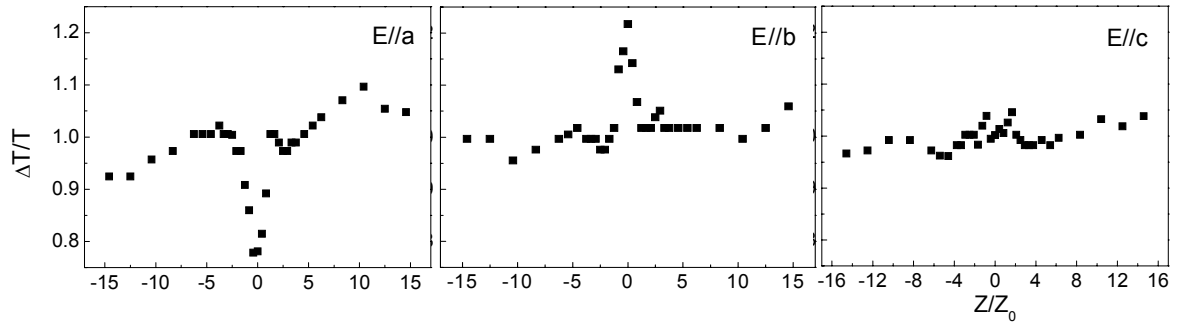


Figura 7.6. Resultados experimentales de las trazas *z-scan* medidas en el cristal de $\text{Yb-Li}_3\text{Gd}_3\text{Ba}_2(\text{MoO}_4)_8$ en polarizaciones, $E//a$, $E//b$ y $E//c$.

Tabla 7.1. Condiciones de medida y valores del índice de refracción no lineal n_2 , en los cristales $\text{NaT}(\text{XO}_4)_2$ (NaTX), $T = \text{Y}^{3+}$, La^{3+} , Gd^{3+} , Lu^{3+} , Bi^{3+} ; $X = \text{W}^{6+}$, Mo^{6+} , puros y dopados, y su comparación con otros cristales láser de femtosegundos,

Muestra	L (mm)	$I_0 (\times 10^{10})$ (W/cm ²)	λ (nm)	$n_2 (\times 10^{-16})$ (cm ² /W)	Ref.
BK-7	1.196	24.9	820	4.5	
Nd-NaLaW	0.911	6.8	850	15 (σ), 13 (π)	
Tm-NaLaW	0.745	5.9	850	16 (σ), 16 (π)	
Yb-NaGdW	2.081	5.3 (σ), 6.4 (π)	820	17 (σ), 17 (π)	
Yb-NaYW	1.875	6.7	820	35 (σ), 30 (π)	
Yb-NaYMo	0.848	6.3	820	34 (σ), 33 (π)	
NaLuW	0.995	6.4	820	23 (σ), 28 (π)	
NaBiW	1.16	6.1	820	68 (σ), 58 (π)	
KGd(WO ₄) ₂	2		790	16 ($E \parallel N_p, N_m$) \bar{m}	35
Nd-KGd(WO ₄) ₂	2		790	11 ($E \parallel N_p$)	35
Yb-KGd(WO ₄) ₂	1		1200-1600	15 ($E \parallel X$), 20 ($E \parallel Y$)	33
KY(WO ₄) ₂	2		790	21 ($E \parallel N_p, N_m$) \bar{m}	35
Yb-KY(WO ₄) ₂			1080	8.7 ($E \parallel a$)	37
Ca ₄ GdO(BO ₃) ₃				9.8 ($E \parallel Z$), 11.4 ($E \parallel X$)	34
Sr ₃ Y(BO ₃) ₃				6.8 ($E \perp c$); 8.8 ($E \parallel c$)	34
Y ₃ Al ₅ O ₁₂				6.2	38
Ti:Zafiro (Al ₂ O ₃)				3.1	39, 40

Operación láser de Yb^{3+} en el cristal desordenado $\text{Li}_3\text{Gd}_3\text{Ba}_2(\text{MoO}_4)_8$

Ya se indicó que los sistemas láser basados en cristales dopados con Yb^{3+} , que admiten un bombeo eficiente con láseres de diodos de InGaAs, son una alternativa interesante a aquellos basados en Nd^{3+} , para aplicaciones que requieran sintonización en continuo y pulsos ultracortos^{1,2} o aplicaciones de alta potencia^{3,4} en $\sim 1.05 \mu\text{m}$. El principal inconveniente de los cristales dopados con Yb^{3+} está asociado, sin embargo, a la operación láser de casi-tres niveles que impone su configuración electrónica $4f^{13}$. A temperatura ambiente el nivel terminal en el multiplete fundamental $^2\text{F}_{7/2}$ del Yb^{3+} puede tener una población importante, y el umbral de bombeo para la emisión láser será elevado. Las matrices cristalinas capaces de generar un campo del cristal lo suficientemente intenso como para producir un desdoblamiento grande de $^2\text{F}_{7/2}$ solventarán este inconveniente. Por otro lado, la emisión láser con sintonía en un rango amplio de longitudes de onda se verá favorecida por la presencia en la red cristalina de

¹ Y. Zaouter, J. Didierjean, F. Balembois, G. L. Leclin, F. Druon, P. Georges, J. Petit, P. Goldner, and B. Viana, *Opt. Lett.* **31**, 119 (2006).

² A. García-Cortés, J.M. Cano-Torres, M D. Serrano, C. Cascales, C. Zaldo, S. Rivier, X. Mateos, U. Griebner and V. Petrov, *IEEE J. Quant. Electron.* **43**, 758 (2007).

³ A. Giesen, H. Hiigel, A. Voss, K. Wittig, U. Brauch, H. Opower, *Appl. Phys. B* **58**, 363 (1994).

⁴ J. Liu, V. Petrov, X. Mateos, H. Zhang, and J. Wang, *Opt. Lett.* **32**, 2016 (2007).

más de un sitio donde pueda incorporarse el Yb^{3+} , y lo será especialmente por la existencia de desorden estructural tal como se ha demostrado para CaGdAlO_4 ,¹ $\text{SrY}_4(\text{SiO}_4)_3\text{O}$,⁵ o en los cristales tetragonales $\text{NaT}(\text{XO}_4)_2$ que se estudian en esta Tesis.

Teniendo en cuenta, por tanto, la fuerte dependencia de las características espectroscópicas y láser de los cristales de Yb^{3+} con la estructura del cristal, en este Capítulo se propone una estrategia general, basada en información cristalográfica preliminar, para seleccionar cristales capaces de proporcionar anchuras optimizadas en las bandas espectrales, y en consecuencia adecuados como láseres con amplio rango de sintonía y posibilidad de generación de pulsos ultracortos.

Se propondrá la metodología que guía la selección de matrices láser con las características antes mencionadas. Tras identificar la que parece más prometedora, se ha abordado el crecimiento de los cristales dopados con Yb^{3+} , de tamaño y calidad adecuados para los experimentos láser que se prevén. Se presentarán, asimismo, los resultados relativos al refinamiento de su estructura cristalina, mediante análisis de los datos de difracción de rayos X de monocristal, que incluyen la determinación de los parámetros de red, coordenadas atómicas de los iones, factores de ocupación y desplazamientos térmicos anisotrópicos de los mismos. Del análisis de los espectros de absorción óptica y fotoluminiscencia a 6 K, y del contraste de los mismos con la evaluación del desdoblamiento de los niveles de energía que se deriva del modelo SOM,⁶ se obtendrá la secuencia de niveles de energía de Yb^{3+} en este cristal. Mediante las medidas espectroscópicas a temperatura ambiente se determinarán sus secciones eficaces de absorción, de emisión y la longitud de onda de la emisión láser. El capítulo concluirá con los resultados de los experimentos de caracterización de la emisión láser de Yb^{3+} en el cristal estudiado.

8.1. Aproximación metodológica para seleccionar un cristal capaz de proporcionar amplio rango de sintonía en la emisión láser de Yb^{3+}

Nos proponemos encontrar estructuras cristalinas que además de poder incorporar un catión lantánido trivalente (específicamente Yb^{3+}), posean las siguientes deseables características estructurales:

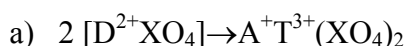
⁵ F. Druon, F. Balembois, and P. Georges, *Opt. Express* **12**, 5005 (2004).

⁶ P. Porcher, M. Couto dos Santos and O. Malta, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **1**, 397 (1999).

- Distancias de enlace cortas y/o poliedros de coordinación muy distorsionados alrededor de Yb^{3+} , que conduzcan a campos del cristal fuertes, capaces de producir grandes desdoblamientos de sus niveles de energía.
- Dos o más sitios cristalográficos capaces de alojar cationes Yb^{3+} , que proporcionen espectros ópticos diferentes pero solapados, de forma que no aparezcan discontinuidades entre las bandas espectrales a temperatura ambiente.
- Adicionalmente, la ocupación simultánea de esos sitios por dos o más cationes diferentes, que conduce a desorden estructural, del tipo que se ha descrito en el Capítulo 3 para los cristales $\text{NaT}(\text{WO}_4)_2$ tetragonales del grupo espacial $I\bar{4}$. Esta característica puede asegurar bandas espectrales pseudo-continuas.

-

Desde los primeros tiempos de la tecnología de los láseres de estado sólido, los cristales volfratos y molibdatos con fórmula general DXO_4 (siendo D un cation divalente y $\text{X} = \text{W}^{6+}$ o Mo^{6+}), atrajeron la atención como matrices láser debido a su carácter inerte. La incorporación del lantánido trivalente activo láser se consiguió mediante la sustitución total del catión divalente D^{2+} en la anterior fórmula por un par de cationes, uno de ellos monovalente A^+ y el otro trivalente T^{3+} .⁷



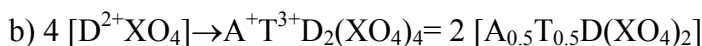
Esto condujo a los cristales láser dobles volfratos y dobles molibdatos. Se trata de un amplísimo grupo de cristales, y entre ellos las dos estructuras principales que se presentan son la monoclinica del grupo espacial C2/c , cuyos principales representantes son las composiciones con potasio $\text{KT}(\text{WO}_4)_2$ ($\text{T} = \text{Y}, \text{Gd}, \text{Lu}$),⁸ y

⁷ L. G. van Uitert and R. R. Soden. *J. Appl. Phys.* **31**, 328 (1960).

⁸ V. Petrov, M. C. Pujol, X. Mateos, O. Silvestre, S. Rivier, M. Aguiló, R. M. Solé, J. Liu, U. Griebner and F. Díaz, *Laser & Photon. Rev.* **1**, 179 (2007).

la tetragonal $I\bar{4}$, característica de los cristales $\text{NaT}(\text{WO}_4)_2$ ($\text{T} = \text{Y}$, ⁹ La , ¹⁰ Gd , ¹¹ Lu ¹²) o $\text{LiGd}(\text{MoO}_4)_2$.¹³

Pero la sustitución de D^{2+} puede ser sólo parcial, y puede producirse de varias formas, manteniendo constante el número total de cationes y las cargas eléctricas totales con relación a los cationes D^{2+} originales. Se pueden esquematizar dos posibilidades:



Se ha escogido la última, c), porque la inspección de la base de datos cristalográficos *Inorganic Structure Database* ICSD,¹⁴ indica que esta estequiometría existe para la composición $\text{Li}_3\text{Gd}_3\text{Ba}_2(\text{MoO}_4)_8$,¹⁵ equivalente a $\text{Li}_{0.75}\text{Gd}_{0.75}\text{Ba}_{0.5}(\text{MoO}_4)_2$, y según su descripción estructural este cristal tiene las características que se buscan, tal como se han indicado anteriormente.

$\text{Li}_3\text{Gd}_3\text{Ba}_2(\text{MoO}_4)_8$ o $\text{Li}_{0.75}\text{Gd}_{0.75}\text{Ba}_{0.5}(\text{MoO}_4)_2$, que por brevedad nombraremos como LiGdBaMo , es un cristal monoclinico, del grupo espacial $C2/c$ ($N^\circ 15$), con dos sitios cristalográficos independientes para Gd^{3+} , que tienen simetrías muy diferentes, $8f$ y $4e$. Además ambos sitios están compartidos con otros cationes, con factores de ocupación (FO) $\text{Li1}:\text{Gd1}:\text{Ba1} = 0.24:0.675:0.075$, y $\text{Gd2}:\text{Ba2} = 0.15:0.85$, para los sitios general $8f$ y general $4e$, respectivamente. En torno a estos sitios para Gd^{3+} (y por consiguiente para Yb^{3+} cuando reemplaza a Gd^{3+}) los correspondientes poliedros de coordinación $\text{Gd}(\text{Yb})\text{O}_8$ y $\text{Gd}(\text{Yb})_2\text{O}_{10}$ presentan rangos extensos de distancias $\text{Gd}(\text{Yb})\text{-O}$, desde 2.374 \AA a 2.508 \AA , y desde 2.684

⁹ A. García-Cortés, J. M. Cano-Torres, M. D. Serrano, C. Cascales, C. Zaldo, S. Rivier, X. Mateos, U. Griebner and V. Petrov, *IEEE J. Quantum Electron.* **43**, 758 (2007).

¹⁰ J. Liu, J. M. Cano-Torres, F. Esteban-Betegón, M. D. Serrano, C. Cascales, C. Zaldo, M. Rico, U. Griebner and V. Petrov, *Opt. & Laser Tech.* **39**, 558 (2007).

¹¹ C. Cascales, M. D. Serrano, F. Esteban-Betegón, C. Zaldo, R. Peters, K. Petermann, G. Huber, L. Ackermann, D. Rytz, C. Dupré, M. Rico, J. Liu, U. Griebner and V. Petrov, *Phys. Rev. B* **74**, 174114 (2007).

¹² A. García-Cortés, J. M. Cano-Torres, X. Han, C. Cascales, C. Zaldo, X. Mateos, S. Rivier, U. Griebner, V. Petrov and F. J. Valle, *J. Appl. Phys.* **101**, 063110 (2007).

¹³ M. Rico, U. Griebner, V. Petrov, P. Ortega, X. Han, C. Cascales and C. Zaldo, *J. Opt. Soc. Am. B* **23**, 1083 (2006).

¹⁴ Inorganic Crystal Structure Database ICSD, Fachinformationszentrum-Karlsruhe, Germany, 2006.

¹⁵ R. F. Klevtsova, A. D. Vasil'ev, L. A. Glinskaya, A. I. Kruglik, N. M. Kozhevnikova and V. P. Korsun, *J. Struct. Chem.* **33**, 443 (1992 [Translated from *Zhurnal Strukt. Khimii*, **33**, 126 (1992)]).

Å a 3.079 Å, respectivamente. El grado de distorsión del último poliedro estimado como $\Delta_d = 1/10 \sum (d_i - d_{\text{aver}}/d_{\text{aver}})^2$,¹⁶ es muy alto, 22.5×10^{-3} , y sería una indicación de una interacción del campo del cristal muy fuerte para el sitio 4e. La verificación del desdoblamiento del nivel fundamental $^2F_{7/2}$ de Yb^{3+} debido al potencial del campo del cristal en esos sitios, y especialmente del último, constituye el siguiente paso en la aproximación que se está proponiendo, que es la simulación de las interacciones del campo del cristal basada en las características cristalográficas de LiGdBaMo.

Se ha recurrido al método SOM.⁶ Utilizando los datos cristalográficos correspondientes a la primera esfera de coordinación de Yb^{3+} en cada uno de los sitios, se ha calculado el conjunto de parámetros del campo del cristal pp.CC correspondiente a cada uno de ellos. Los datos estructurales utilizados son los del estudio previo,¹⁵ y en cuanto a los otros parámetros requeridos por SOM, la carga efectiva del oxígeno y la magnitud de la integral de solapamiento ρ entre las funciones de onda orbitales del Yb^{3+} y del oxígeno, se han tomado los valores -1.2 y 0.08, respectivamente.⁶ Utilizando los pp.CC que predice SOM, el cálculo de la secuencia de los niveles de energía de $\text{Yb}^{3+} \ ^2F_{7/2}(n)$, $n = 0, 1, 2, 3$ y $^2F_{5/2}(n')$, $n' = 0', 1', 2'$, requiere sólo dos parámetros del ion libre, E^0 y la constante de acoplamiento espín-órbita ζ , cuya variación según la matriz cristalina es teóricamente pequeña, y puede adaptarse razonablemente de datos previos. El cálculo se ha llevado a cabo con el programa IMAGE.¹⁷ Los parámetros del ion libre y los SOM pp.CC utilizados, así como las secuencias de niveles de energía de Yb^{3+} simuladas para los sitios 8f y 4e se indican en la Tabla 8.1. La Figura 8.1 muestra un esquema de los desdoblamientos que predice SOM para los multipletes $^2F_{7/2}$ y $^2F_{5/2}$ de Yb^{3+} en LiGdBaMo.

Como puede verse tanto en la Tabla 8.1 como en la Figura 8.1, las simulaciones mediante SOM proporcionan secuencias de niveles de energía muy diferentes para cada uno de los sitios de Yb^{3+} , y de hecho, para el sitio 4e el desdoblamiento de $^2F_{7/2}$ es $\sim 1000 \text{ cm}^{-1}$. Además, el solapamiento entre estas dos secuencias de niveles de energía junto al ensanchamiento inhomogéneo de las bandas, que va asociado al desorden estructural alrededor de los sitios de Yb^{3+} ,

¹⁶ R.D. Shannon, P.S. Gummerman, J. Chenavas, J. J. *Am. Miner.* **60**, 714 (1975).

¹⁷ P. Porcher, *Fortran routine IMAGE for simulation of d^N and f^N configurations involving real and complex crystal field parameters*, Paris, 1989

proporcionaría la base para una amplia sintonía de la emisión láser de Yb^{3+} . El cristal Yb-LiGdBaMo deberá crecerse para llevar a cabo las medidas espectroscópicas que validen las anteriores predicciones.

Tabla 8.1. Parámetros del ion libre (E^0 y ζ) y del campo del crystal SOM (B_q^k, S_q^k) (cm^{-1}) utilizados para calcular los niveles de energía ${}^2F_{7/2}(n)$ y ${}^2F_{5/2}(n')$ (cm^{-1}) de Yb^{3+} en los sitios $4e$ y $8f$ de $\text{Li}_3\text{Gd}_3\text{Ba}_2(\text{MoO}_4)_8$

	Sitio $4e$	Sitio $8f$
E^0, ζ	4786.25, ^a 2901.60	4636.03, ^a 2901.60
B_0^2, B_2^2	1587, 325	113, 81
$B_0^4, B_2^4, B_4^4,$ S_2^4, S_4^4	-390, 2, -141, -364, -159	-219, -425, -608, -22, -761
$B_0^6, B_2^6, B_4^6, B_6^6,$ S_2^6, S_4^6, S_6^6	-287, 106, -171, 6, -419, -19, -61	-52, -192, 1, -148, -251, -136, -208
${}^2F_{5/2}(2')$	11079	10635
${}^2F_{5/2}(1')$	10486	10443
${}^2F_{5/2}(0')$	10214	10248
${}^2F_{7/2}(3)$	1003	472
${}^2F_{7/2}(2)$	495	405
${}^2F_{7/2}(1)$	227	249
${}^2F_{7/2}(0)$	0	0

^a Los valores de E^0 se han adaptado para conseguir el mismo origen de energía para las dos secuencias de niveles de energía de Yb^{3+} .

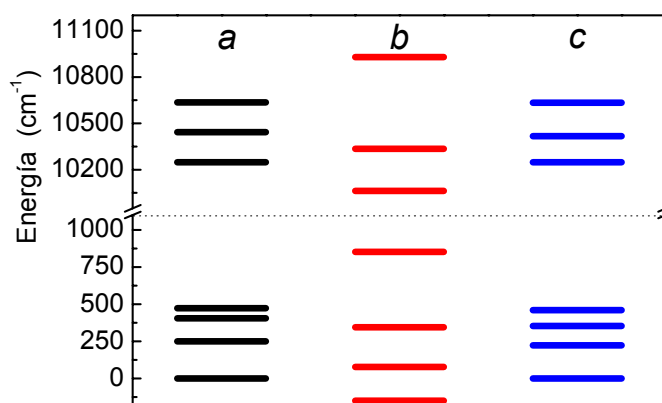


Figura 8.1. Comparación del desdoblamiento de los niveles de energía ${}^2F_{7/2}$ y ${}^2F_{5/2}$ calculados mediante SOM para Yb^{3+} en los sitios T1 ($8f$) (columna a) y T2 ($4e$) (columna b) descritos para el cristal $\text{Li}_3\text{Gd}_3\text{Ba}_2(\text{MoO}_4)_8$,¹⁵ con los correspondientes al desdoblamiento observado experimentalmente (columna c). Se ha tomado la misma E^0 para las secuencias de niveles calculadas mediante SOM para ambos sitios $8f$ y $4e$.

8.2 Síntesis y crecimiento de cristales de $\text{Yb-Li}_3\text{Gd}_3\text{Ba}_2(\text{MoO}_4)_8$

Se decidió que la concentración nominal de Yb^{3+} en LiGdBaMo fuese del 10% atómica, comparable a la existente en los otros cristales láser dopados con Yb^{3+} .^{2,9,10,11,12} Para preparar un precursor policristalino adecuado, isoestructural con la fase monoclinica que estaba descrita en la literatura,¹⁵ las cantidades estequiométricas requeridas de BaO_2 , Li_2CO_3 , MoO_3 , Gd_2O_3 y Yb_2O_3 , de grado analítico, se sometieron a diferentes tratamientos térmicos, de 48 h a dos semanas, y desde 500 °C hasta la temperatura de fusión, y los productos resultantes se analizaron por difracción de rayos X DRX de polvo. Se observó que se podían obtener muestras con las características indicadas para el patrón de LiGdBaMo , fichero PDF 77-0830,¹⁸ con alto grado de cristalinidad, mediante tratamientos térmicos entre 550 °C y 650 °C, con tiempos de calentamiento más prolongados para las temperaturas más bajas. Los difractogramas correspondientes a materiales sintetizados a temperaturas más elevadas mostraron sólo pequeños cambios, véase la Figura 8.2, que consisten en ligeras diferencias en la distribución de la intensidad I de las reflexiones hkl , que podrían atribuirse a la pérdida progresiva de Li, y que finalmente produciría $\text{Yb-Gd}_2\text{Ba}(\text{MoO}_4)_4$, véase el perfil de DRX de polvo simulado que también se incluye en la Figura 8.2. $\text{Gd}_2\text{Ba}(\text{MoO}_4)_4$ tiene una estructura denominada tipo $\text{Nd}_2\text{Ba}(\text{MoO}_4)_4$,¹⁹ con la simetría monoclinica del G.E. $C2/c$ (Nº 15) y parámetros de celda unidad $a = 5.263 \text{ \AA}$, $b = 19.33 \text{ \AA}$, $c = 12.677 \text{ \AA}$, $\gamma = 91.399^\circ$.²⁰ El difractograma del producto fundido a 960 °C es similar a los previos, y las diferencias en la I de las reflexiones hkl con respecto a los materiales policristalinos Yb-LiGdBaMo sintetizados a temperaturas más bajas parecen deberse más bien a la textura del material después de pulverizarlo que a la presencia de $\text{Gd}_2\text{Ba}(\text{MoO}_4)_4$ producido por la pérdida total de Li. La distinción clara entre ambas fases cristalinas –o advertir la presencia de cualquier otra fase nueva, solapada a las anteriores en el análisis por DRX de polvo– no es en absoluto evidente dada la alta densidad de reflexiones y su proximidad en razón de la semejanza entre los parámetros de celda unidad de LiGdBaMo y $\text{Gd}_2\text{Ba}(\text{MoO}_4)_4$. En cualquier caso, estos resultados indican que el cristal Yb-

¹⁸ PD File 77-0830, 2001, JCPDS International Centre for Diffraction Data.

¹⁹ I.I. Kiseleva, M.I. Sirota, R.I. Ozerov, T.P. Balakireva, A.A. Maier, *Kristallografiya* **24**, 1277 (1979).

²⁰ JCPDS-ICDD card file 36-0192 for $\text{Gd}_2\text{Ba}(\text{MoO}_4)_4$, Swarthmore, PA, USA.

LiGdBaMo debe crecerse a temperaturas que permitan descartar la eventual volatilización de Li.

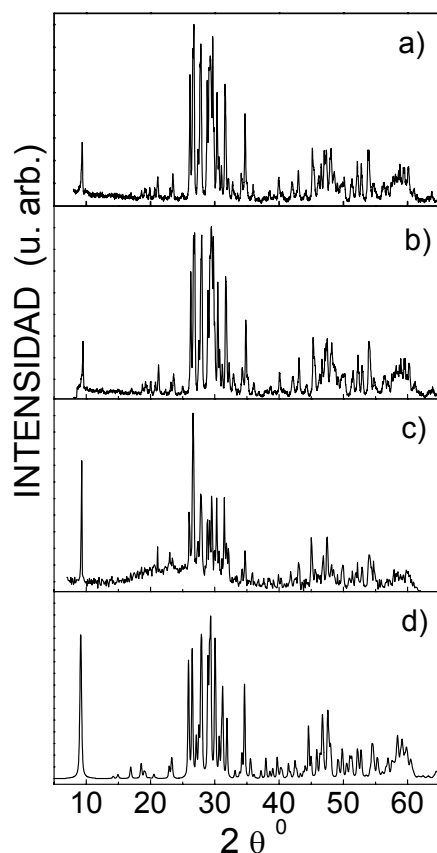


Figura 8.2. Diagramas de difracción de rayos X a temperature ambiente, de a) el precursor policristalino $\text{Yb-Li}_3\text{Gd}_3\text{Ba}_2(\text{MoO}_4)_8$ sintetizado a $600\text{ }^{\circ}\text{C}$ durante dos días; b) la misma muestra anterior con un tratamiento térmico adicional a $700\text{ }^{\circ}\text{C}$ durante un día; c) Yb-LiGdBaMo fundido a $960\text{ }^{\circ}\text{C}$ y pulverizado; d) Diagrama simulado de $\text{Gd}_2\text{Ba}(\text{MoO}_4)_4$. ($\text{CuK}\alpha=1.5406\text{ \AA}$).

En paralelo a los análisis de DRXP, se estudiaron la estabilidad térmica y las posibles transiciones de fase de Yb-LiGdBaMo mediante análisis calorimétrico diferencial (DSC). La Figura 8.3 muestra la dependencia del flujo de calor con la temperatura (curvas DSC) entre 20 y $1150\text{ }^{\circ}\text{C}$ para el precursor policristalino Yb-LiGdBaMo . En el primer ciclo de calentamiento/enfriamiento, a velocidad de $10\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$, se observaron dos picos endotérmicos durante el calentamiento, con máximo a $680\text{ }^{\circ}\text{C}$ y $983\text{ }^{\circ}\text{C}$, véase la Figura 8.3a. El pico a temperatura más elevada corresponde a una transformación sólido-líquido, que también se observó después en los experimentos de crecimiento cristalino. Durante el enfriamiento la curva DSC mostró dos picos exotérmicos, ambos más estrechos que los de la etapa de calentamiento, con máximos en $956\text{ }^{\circ}\text{C}$ y $601\text{ }^{\circ}\text{C}$,

el primero de los cuales corresponde a la resolidificación de Yb-LiGdBaMo . La temperatura de ambos máximos está desplazada con relación a los endotérmicos en el calentamiento, siendo especialmente considerable la histéresis de los picos que aparecen a menor temperatura, 79°C , Tabla 8.2. El segundo ciclo de calentamiento/enfriamiento, véase la Figura 8.3b, que se llevó a cabo con el producto resultante del primer ciclo, también a $10^\circ\text{C min}^{-1}$, presenta características similares, con picos endotérmicos a 679°C y 983°C , y máximos exotérmicos a 958°C y 598°C , siendo los cambios más destacables que la señal endotérmica correspondiente a la fusión es ahora más ancha, y el cambio con entalpía más elevada para la transición de baja temperatura durante el calentamiento, ahora similar al que se observa durante el enfriamiento, Tabla 8.2.

A lo largo de estos dos ciclos de calentamiento/enfriamiento las temperaturas de los picos correspondientes son prácticamente las mismas, y ya que no se produce apreciable variación de peso, se puede concluir que las fases cristalinas existentes son las mismas en ambos ciclos. Incluso si se considerase la posibilidad de una ligera pérdida de Li, que produciría una fase LiGdBaMo:Yb deficiente en Li, la presencia de $\text{Gd}_2\text{Ba}(\text{MoO}_4)_4\text{:Yb}$ como producto de la descomposición debe descartarse, ya que su fusión se produce entre 50 y 70°C por encima de la de LiGdBaMo:Yb ,¹⁵ y se tendría que observar más claramente en el segundo ciclo. Ambas fases estequiométricas, el triple molibdato LiGdBaMo y el doble molibdato $\text{Gd}_2\text{Ba}(\text{MoO}_4)_4$ $\text{Gd}_2\text{Ba}(\text{MoO}_4)_4$ tienen la misma estructura cristalina, con simetría $C2/c$, y los parámetros de sus celdas unidad son muy semejantes, pero para la última se ha indicado fusión congruente.¹⁵

Los anteriores resultados experimentales sugieren la existencia de una transformación de fase de primer orden reversible para Yb-LiGdBaMo en el rango de temperatura 600 - 680°C . No es de extrañar, ya que el polimorfismo es una característica bien conocida de los dobles y triples molibdatos y volframatos.^{21,22} Sin embargo, ya que no se detectan apreciables cambios en los diagramas de DRX de polvo registrados para muestras que se trataron durante varias horas (e incluso días) a temperaturas por encima y por debajo del anterior rango, la transición de fase no parece corresponder a un cambio en la simetría cristalográfica. Las

²¹ P.E. Tomaszewski, *Phase Transitions*, **38**, 127 (1992).

²² C. Colón, A. Alonso-Medina, F. Fernández, R. Sáez Puche V. Volkov, C. Cascales and C. Zaldo, *Chem. Mater.* **17**, 6635 (2005).

medidas de absorción óptica confirman este punto. La transición de fase isosimétrica está posiblemente relacionada con sutiles cambios geométricos en la red cristalina, como los derivados del *tilting* de los tetraedros MoO_4 ,²³ distorsiones Jahn-Teller en los octaedros LiO_6 ,²⁴ o sus efectos combinados, entre otras posibilidades, que podrían estar asociados a algún tipo de orden en las cargas de Li^+ y Gd^{3+} sobre el sitio de la red que ambos cationes ocupan simultáneamente.²⁵

Para comprobar si la anchura de la histéresis de los dos picos depende de la velocidad del proceso, se llevó a cabo otro ciclo completo de calentamiento/enfriamiento a menor velocidad, con otra porción del mismo precursor policristalino, véase la curva de DSC en la Figura 8.3a-3, y las características de los máximos que se observan en la Tabla 8.2. Mientras que la histéresis del primer pico es prácticamente la misma, puede detectarse una disminución de su anchura para el máximo correspondiente a la fusión, debida principalmente a la disminución de su temperatura de fusión durante el calentamiento. Por tanto, parece que ciclos de calentamiento/enfriamiento consecutivos, o bien velocidades de estos procesos más lentas pueden disminuir la temperatura de fusión.

Tabla 8.2. Características del comportamiento térmico del precursor policristalino $\text{Yb-Li}_3\text{Gd}_3\text{Ba}_2(\text{MoO}_4)_8$

		CALENTAMIENTO			ENFRIAMIENTO			
	vp ^c	T _{onset}	T _{MAX}	ΔH	T _{onset}	T _{MAX}	ΔH	ΔT
CICLO	(°C.min ⁻¹)	(°C)	(°C)	(μV.s/mg)	(°C)	(°C)	(μV.s/mg)	(°C)
1 ^a	10	673.3	679.8	1.9151	603.8	601.1	-4.9340	78.7
		951.8	982.9	20.2646	960.9	956.1	-17.9319	26.8
2 ^a	10	668.0	678.7	5.1875	599.8	597.8	-5.1613	80.9
		932.3	982.5	21.6909	961.3	957.9	-19.8614	24.6
3 ^b	3	672.9	677.9	2.2221	597.4	596.1	-5.2739	81.8
		948.3	974.9	24.6390	955.9	954.1	-16.0604	20.8

^a Experimentos llevados a cabo consecutivamente con el mismo material precursor policristalino $\text{Yb-Li}_3\text{Gd}_3\text{Ba}_2(\text{MoO}_4)_8$

^b Experimento realizado con otra porción del precursor policristalino $\text{Yb-Li}_3\text{Gd}_3\text{Ba}_2(\text{MoO}_4)_8$

^c VP: velocidad del proceso

²³ D.R. Allan and R. J. Nemes, *J. Phys.: Condens. Matter* **4**, L395 (1992).

²⁴ P.G. Radaelli, D.E. Cox, M. Marezio and S-W Cheong, *Phys. Rev. B* **55**, 3015 (1997).

²⁵ K. Friese, Y. Kanke, A. N. Fitch and A. Grzechnik, *Chem. Mater.* **19**, 4882 (2007).

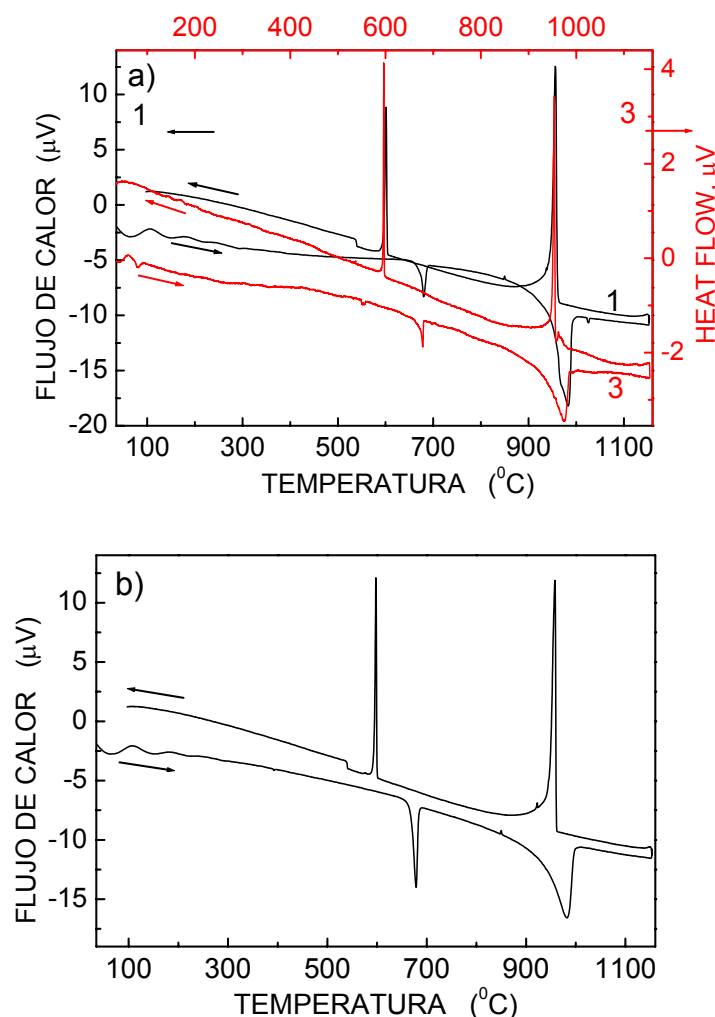


Figura 8.3. Curvas DSC de los ciclos de calentamiento/enfriamiento del precursor policristalino $\text{Yb-Li}_3\text{Gd}_3\text{Ba}_2(\text{MoO}_4)_8$, a) Procesos a $10\text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$ (1, en negro), y a $3\text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$ (3, en rojo); b) Segundo ciclo a $10\text{ }^\circ\text{C.min}^{-1}$, después de a) (1).

La transición de fase de Yb-LiGdBaMo excluye que este cristal pueda crecerse mediante la técnica Czochralski. Para crecerlo con éxito se ha utilizado el método de crecimiento por enfriamiento lento, con semilla, de la mezcla fundida de este material policristalino (soluto S) con $\text{Li}_2\text{Mo}_2\text{O}_7$ (fundente F) cuyo punto de fusión es adecuadamente bajo. Además, el uso de este fundente compensará la posible volatilización de Li.

La temperatura de cristalización, esto es, la temperatura de saturación para diferentes mezclas de Yb-LiGdBaMo y $\text{Li}_2\text{Mo}_2\text{O}_7$ se ha determinado por DSC como la temperatura de resolidificación después de la fusión en el proceso de enfriamiento, para cada una de las mezclas de soluto y fundente preparadas. La Figura 8.4 muestra las curvas DSC de mezclas seleccionadas.

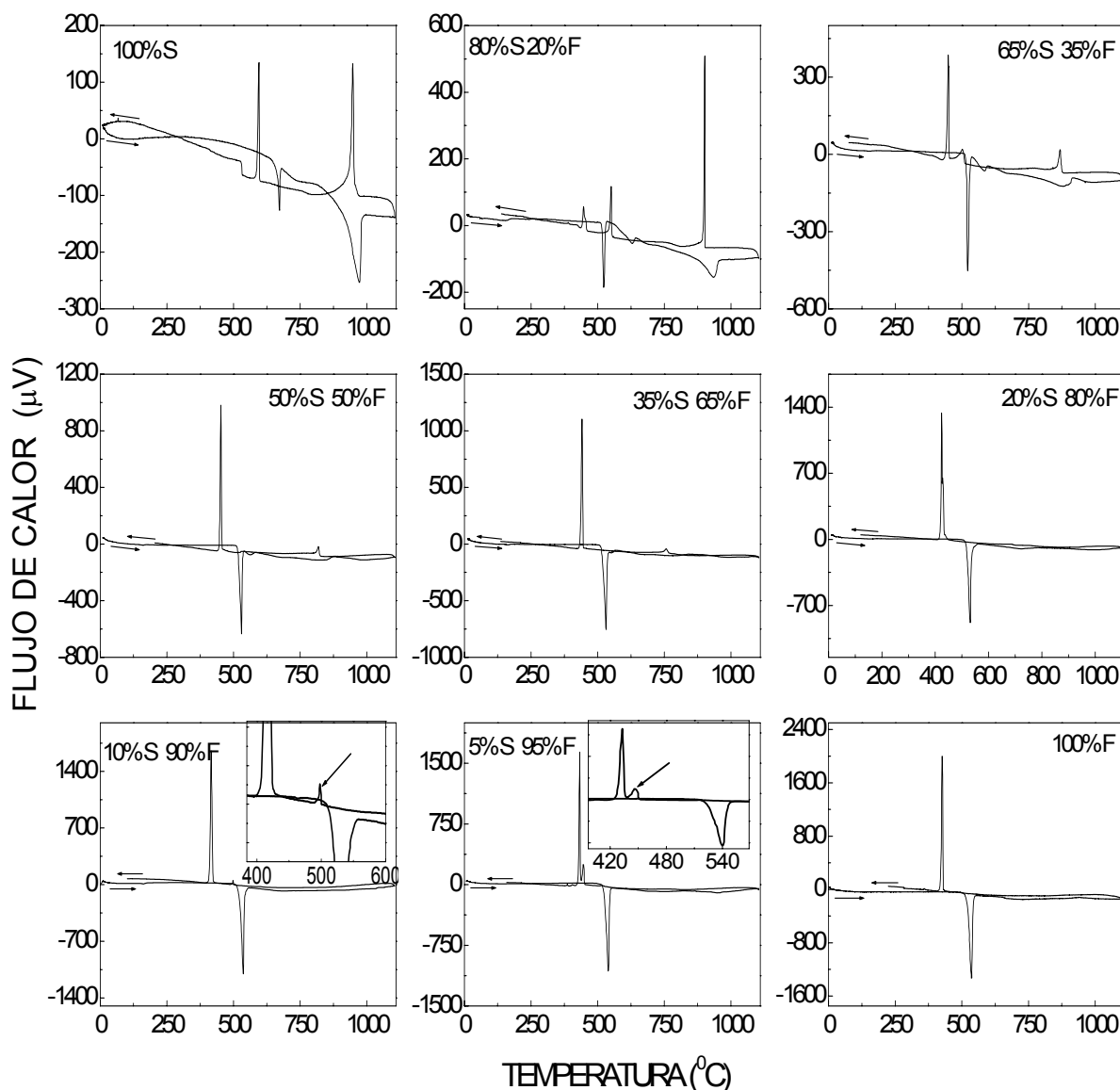


Figura 8.4. Curvas DSC de mezclas seleccionadas del precursor $\text{Yb-Li}_3\text{Gd}_3\text{Ba}_2(\text{MoO}_4)_8$ (S) y el fundente $\text{Li}_2\text{Mo}_2\text{O}_7$ (F).

La Figura 8.5 es la curva de solubilidad con el fundente utilizado, que muestra los resultados para diferentes composiciones de la mezcla. La composición molar soluto: fundente que se utilizó para el crecimiento de cristales de Yb-LiGdBaMo es 2.66:97.34, que corresponde a la proporción 15 % en peso de soluto y 85 % en peso del fundente. Una mezcla con esta proporción es la que permite el mejor control del proceso de cristalización, y además su fusión se produce a una temperatura que evita cualquier transformación de fase no deseada. Para homogeneizarla se mantuvo durante 20 horas a una temperatura aproximadamente $50\text{ }^{\circ}\text{C}$ por encima de la temperatura de fusión, y entonces ésta

se bajo hasta la temperatura de cristalización. El intervalo de enfriamiento fue de $11\text{ }^{\circ}\text{C}$, y la velocidad de enfriamiento de $0.08\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$. Se utilizó un hilo de Pt como semilla, y su velocidad de rotación fue de 12 rpm. Se obtuvieron cristales transparentes, con forma rómbica, tal como se muestra en la Figura 8.6a.

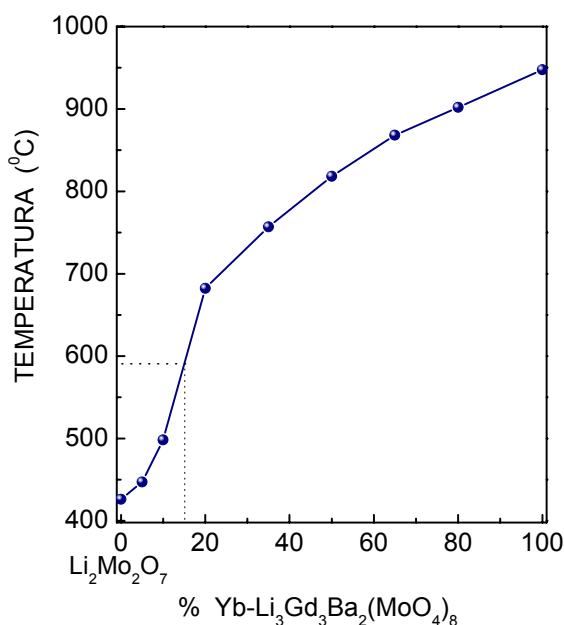


Figura 8.5. Curva de solubilidad de $\text{Yb-Li}_3\text{Gd}_3\text{Ba}_2(\text{MoO}_4)_8$ en $\text{Li}_2\text{Mo}_2\text{O}_7$.

Otros intentos de crecer cristales a partir de mezclas con mayores concentraciones del precursor, y por tanto temperatura de fusión más elevada, fueron infructuosos debido al craqueo del cristal durante el enfriamiento, cuando se alcanzaba la temperatura de la transición de fase antes indicada. La Figura 8.6b muestra los diagramas morfológicos del cristal crecido, indicado sus caras y ejes cristalinos, que se simularon de acuerdo con la ley de Donnay-Harker,²⁶ con el programa SHAPE.²⁷ Los parámetros de celdilla unidad y grupo espacial que se necesitaron en esta simulación fueron los resultantes del refinamiento difracción de rayos X de monocristal, que aparecen en la siguiente Sección.

²⁶ E. Dowty, *Am. Miner.* **65**, 465 (1980).

²⁷ E. Dowty, *SHAPE for Windows Software for drawing crystal shapes*, v.7.2.1, 2006.

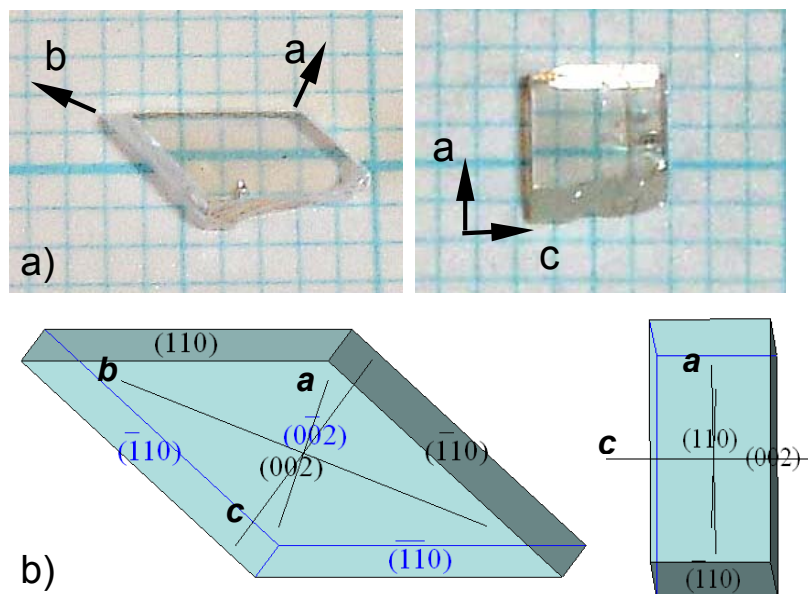


Figura 8.6. a) Cristal $\text{Yb-Li}_3\text{Gd}_3\text{Ba}_2(\text{MoO}_4)_8$, izq.) lámina orientada (001) que muestra la cara que crece espontáneamente; der.) muestra cortada (010); b) Simulaciones de la morfología del cristal.

8.3. Estructura cristalina de $\text{Yb-Li}_3\text{Gd}_3\text{Ba}_2(\text{MoO}_4)_8$

El refinamiento de la estructura cristalina del monocristal de LiGdBaMo:Yb se hizo en el grupo espacial monoclinico $C2/c$ (Nº 15), tal como indicaba el estudio previo.¹⁵

Según la fórmula de partida, la determinación inicial de la estructura localizó Ba^{2+} y Li^+ ocupando cada uno un sitio $4e$ diferente, $\text{Gd}^{3+}(\text{Yb}^{3+})$ y Li^+ , con factores de ocupación (FO) que se fijaron como 0.75:0.25, en un sitio $8f$, y Mo1, Mo2, y los ocho tipos de O en diferentes sitios $8f$. El refinamiento llegó a un factor de desacuerdo $R_1 = 0.0723$, con factores de desplazamiento térmico anisotrópico para todos los átomos, con la excepción de Li en posiciones $4e$, que se refinó isotrópicamente. En el paso siguiente se refinaron también los FO sobre el sitio $8f$ para los cationes Gd, Yb y Li, con una población total que se asumió como 1. Se obtuvo así un factor de desacuerdo mejorado $R_1 = 0.044$, con FO $\text{Gd:Yb:Li}=0.725(4):0.060(3):0.215(5)$, también con factores térmicos anisotrópicos para todos los átomos excepto Li en $4e$. Los detalles de este refinamiento se incluyen en la Tabla 8.3. Los datos cristalográficos finales, las coordenadas atómicas y los FO refinados para Gd^{3+} , Yb^{3+} y Li^+ ocupando

simultáneamente un sitio cristalino $8f$ aparecen en la Tabla 8.4, y las distancias de enlace seleccionadas en la Tabla 8.5. A partir de estos resultados la fórmula del cristal que se ha crecido puede escribirse como $\text{Li}_{2.86}\text{Gd}_{2.90}\text{Yb}_{0.24}\text{Ba}_2(\text{MoO}_4)_8$.

Las posiciones de las reflexiones hkl y sus intensidades relativas en el perfil de DRX de polvo, que se generó utilizando los datos de DRX de monocristal, concuerdan con aquellas del precursor policristalino, Figura 8.7, lo que confirma el procedimiento experimental seguido.

Así pues, la distribución catiónica resultante de este refinamiento de la estructura de Yb-LiGaBaMo es diferente a la indicada previamente para este molibdato triple.¹⁵ Nuestros resultados permiten concluir que Gd^{3+} ocupa una única posición cristalográfica, $8f$, y cuando Yb^{3+} sustituye a Gd^{3+} existirá desorden local alrededor de esta posición, que se deriva de la coexistencia de Gd^{3+} y Li^+ en un mismo sitio.

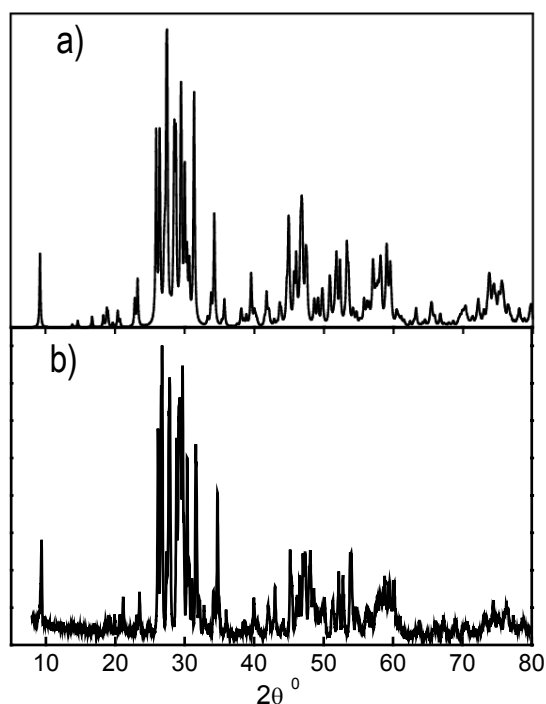


Figura 8.7. Diagramas de difracción de rayos X de $\text{Yb-Li}_3\text{Gd}_3\text{Ba}_2(\text{MoO}_4)_8$, a) Calculado según los datos del refinamiento de rayos x del monocristal; b) Precursor policristalino.

Tabla 8.3. Datos del monocristal y detalles del refinamiento de la estructura de $\text{Yb-Li}_3\text{Gd}_3\text{Ba}_2(\text{MoO}_4)_8$

Peso por formula	2062.93
Temperatura (K)	296(2)
Longitud de onda (Å)	0.71073
Sistema cristalino	Monoclinic
Grupo especial	C2/c (No. 15)
Dimensiones de la celdilla unidad (Å)	$a = 5.2355(3)$ $b = 12.7396(8)$ $c = 19.1626(11)$ $\beta = 91.170(1)$
Volumen (Å ³)	1277.84(13)
Z	2
Densidad calculada (g/cm ³)	5.319
Coeficiente de absorción (mm ⁻¹)	14.594
Corrección de absorción	SADABS
F(000)	1810
Tamaño del cristal (mm)	0.20 × 0.15 × 0.10
Rango de θ de los datos recogidos (°)	3.20 to 29.23
Índices hkl limite	$-7 \leq h \leq 7$, $-17 \leq k \leq 17$; $-26 \leq l \leq 25$
Reflexiones recogidas	5653
Reflexiones independientes	1582 ($R_{\text{int}} = 0.0332$)
Método de refinamiento	Matriz completa de mínimos cuadrados en F^2
Datos / restricciones / parámetros	1582 / 1 / 111
Bondad del ajuste en F^2	1.210
Índices R finales [$I > 2\sigma(I)$]	$R_1 = 0.0446$, $wR_2 = 0.1069$
Índices R (con todos los datos)	$R_1 = 0.0524$, $wR_2 = 0.1127$

Tabla 8.4. Coordinadas atómicas ($\times 10^4$) y parámetros de desplazamiento isotrópico ($\text{Å}^2 \times 10^3$) de $\text{Yb-Li}_3\text{Gd}_3\text{Ba}_2(\text{MoO}_4)_8$

		x	y	z	FO	U(eq)
Li(1)	8f	10020(1)	1472(1)	4680(1)	0.215(5)	13 (1)
Gd(1)	8f	10020(1)	1472(1)	4680(1)	0.725(4)	13(1)
Yb(1)	8f	10020(1)	1472(1)	4680(1)	0.060(3)	13(1)
Ba	4e	10000	292(1)	2500		18 (1)
Li(2)	4e	5000	-1821(19)	2500		20 (5)
Mo(1)	8f	9913(2)	4403(1)	4074(1)		13 (1)
Mo(2)	8f	5011(2)	2387(1)	3494(1)		13 (1)
O(1)	8f	12534 (13)	4821 (6)	4631(4)		18 (1)
O(2)	8f	7657 (12)	5416 (5)	3949 (4)		16 (1)
O(3)	8f	7525(13)	1459(5)	3628(4)		18(1)
O(4)	8f	2717(14)	1994(5)	2870(4)		21(1)
O(5)	8f	3394(13)	2604(6)	4307(4)		19(1)
O(6)	8f	11259(13)	4137(6)	3272(4)		19(1)
O(7)	8f	6399(14)	3552(5)	3201(4)		20(1)
O(8)	8f	8468(14)	3314(6)	4522(4)		20(1)

Tabla 8.5. Distancias de enlace seleccionadas (Å) en $\text{Yb-Li}_3\text{Gd}_3\text{Ba}_2(\text{MoO}_4)_8$

T(1)/Li(1)-O(1)#1 ^a	2.474(7)	Mo(1)-O(1)	1.802(7)
T(1)/Li(1)-O(1)#8	2.454(7)	Mo(1)-O(2)	1.763(7)
T(1)/Li(1)-O(2)	2.400(7)	Mo(1)-O(6)	1.739(7)
T(1)/Li(1)-O(3)	2.379(7)	Mo(1)-O(8)	1.806(7)
T(1)/Li(1)-O(5)#6	2.401(7)		
T(1)/Li(1)-O(5)#7	2.404(7)	Mo(2)-O(3)	1.784(7)
T(1)/Li(1)-O(8)	2.500(7)	Mo(2)-O(4)	1.751(7)
T(1)/Li(1)-O(8)#7	2.421(7)	Mo(2)-O(5)	1.809(7)
		Mo(2)-O(7)	1.750(7)
Li(2)-O(4)#3	2.183(19)		
Li(2)-O(4)#4	2.183(19)	T(1)/Li(1)-T(1)/Li(1)#7	3.9320(11)
Li(2)-O(6)#1	2.017(17)	T(1)/Li(1)-T(1)/Li(1)#8	3.8707(11)
Li(2)-O(6)#2	2.017(17)		
Li(2)-O(7)#1	2.358(9)	Ba-Li(2)	3.755(18)
Li(2)-O(7)#2	2.358(9)	Ba#1-Li(2)	3.68(2)
Ba-O(2)#2	3.083(7)	Ba- T(1)/Li(1)	4.4395(11)
Ba-O(2)#4	3.083(7)		
Ba-O(3)	2.946(7)	T(1)/Li(1)#7-Mo(1)	3.7230(9)
Ba-O(3)#11	2.946(7)	T(1)/Li(1)#8-Mo(1)	3.7042(10)
Ba-O(4)#6	2.681(7)	T(1)/Li(1)#5-Mo(2)	3.6870(9)
Ba-O(4)#9	2.681(7)	T(1)/Li(1)#7-Mo(2)	3.7892(10)
Ba-O(6)#1	2.882(7)		
Ba-O(6)#10	2.882(7)	Li(2)-Mo(1)	3.365(7)
Ba-O(7)#2	2.685(7)	Li(2)-Mo(1)	3.397(7)
Ba-O(7)#4	2.685(7)	Li(2)-Mo(2)	3.416(7)
		Li(2)-Mo(2)	3.366(7)

^a T indica Gd(Yb)

Transformaciones de simetría utilizadas para generar los átomos equivalentes:

#1 $x-1/2, y-1/2, z$ #2 $-x+3/2, y-1/2, -z+1/2$ #3 $-x+1/2, y-1/2, -z+1/2$ #4 $x+1/2, y-1/2, z$ #5 $x-1, y, z$ #6 $x+1, y, z$ #7 $-x+3/2, -y+1/2, -z+1$ #8 $-x+5/2, -y+1/2, -z+1$ #9 $-x+1, y, -z+1/2$ #10 $-x+5/2, y-1/2, -z+1/2$ #11 $-x+2, y, -z+1/2$ #12 $x+1/2, y+1/2, z$ #13 $x-1/2, y+1/2, z$

La estructura cristalina está constituida por antiprismas cuadrados distorsionados Gd(Yb)/LiO_8 , con simetría C_1 , octaedros distorsionados LiO_6 y poliedros BaO_{10} , los dos últimos situados a lo largo del eje b del cristal, y dos clases de tetraedros distorsionados MoO_4 , véase la Figura 8.8(a). Puede describirse como capas perpendiculares al eje c formadas por anillos ondulados constituidos

por poliedros $\text{Gd}(\text{Yb})/\text{LiO}_8$, que comparten aristas, véase la Figura 8.8b, izq. Las capas adyacentes se conectan a través de los poliedros BaO_{10} y los octaedros LiO_6 , que forman capas planas infinitas, también constituidas por anillos de seis miembros, con la secuencia BaO_{10} - LiO_6 - BaO_{10} -, Figura 8.8b, der. Los tetraedros MoO_4 se unen a ambos lados de cada capa mediante vértices comunes. Esta distribución en capas según el eje c determina la forma que se ha observado en los cristales que se han crecido de LiGdBaMo:Yb .

Esta estructura puede considerarse como derivada de la inserción de Li^+ en las posiciones $4e$ vacantes en $\text{Gd}_2\text{Ba}(\text{MoO}_4)_4$,¹⁹ tal como aparece en la Figura 8.9. Los sitios vacíos entre los poliedros BaO_{10} , alineados según el eje b , suponen cavidades limitadas por seis vértices de oxígenos, que proporcionan un entorno octaédrico alrededor de los cationes Li^+ . Una inserción de Li^+ similar es la que puede observarse en el compuesto isoestructural $C2/c$ $\text{LiRbBi}_2(\text{MoO}_4)_4$.²⁸

Considerando las características de la estructura del cristal de LiGdBaMo:Yb , esto es, el ángulo $\beta \approx 90^\circ$ y su estructura en capas perpendicular a la dirección del eje c , así como las simulaciones de su hábito de crecimiento, puede establecerse que la cara más grande de los cristales que se han crecido utilizando el fundente $\text{Li}_2\text{Mo}_2\text{O}_7$ son perpendiculares al eje c . La comparación de los diagramas Laue de estos cristales con las simulaciones de los mismos según las dimensiones de la celda unidad y la simetría del cristal²⁹ permitieron identificar la dirección de los ejes ortogonales a y b en el cristal, tal como se ha indicado en la Figura 8.6a.

Para la descripción de las características de relacionadas con la polarización de la luz en este cristal biaxial se tendrá en cuenta que es prácticamente ortorrómbico, y que por tanto, los ejes ópticos principales pueden denominarse arbitrariamente X, Y y Z para las direcciones $E//a$, $E//b$ y $E//c$, respectivamente. Así, cristales adecuadamente cortados y pulidos se utilizaron para medir los espectros ópticos X, Y y Z

²⁸ R.F. Kletsova, L.A. Glinskaya, V.I. Alekseev, K.M. Khalbaeva and E.G. Khaikina, *J. Struct. Chem.* **34**(5) 789 (1993). [Translated from *Z. Struk. Khimii*, **34** 152 (1993)].

²⁹ Marín and E. Dieguéz, LAUE Software, *Orientation of Single Crystals by Back-Reflection Laue Pattern*, World Scientific, Singapore, 1999.

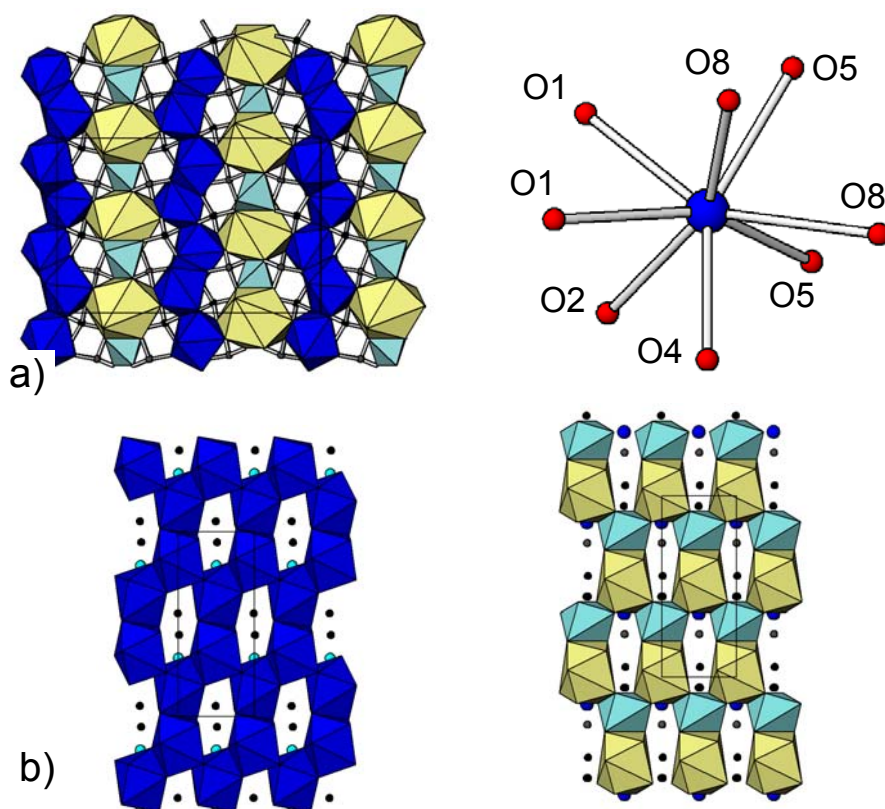


Figura 8.8. Estructura del cristal $\text{Yb-Li}_3\text{Gd}_3\text{Ba}_2(\text{MoO}_4)_8$ a) *izq.*, vista del plano bc mostrando los antiprismas cuadrados distorsionados Gd(Yb)/LiO_8 (azul), octaedros distorsionados LiO_6 (cyan) y poliedros BaO_{10} (amarillo); *der.*, poliedro de coordinación Gd(Yb)/LiO_8 de simetría C_1 ; b) *izq.*, plano ab de los anillos de seis miembros (6R) de Gd(Yb)/LiO_8 ; *der.*, plano ab adyacente de 6R LiO_6 y BaO_{10} .

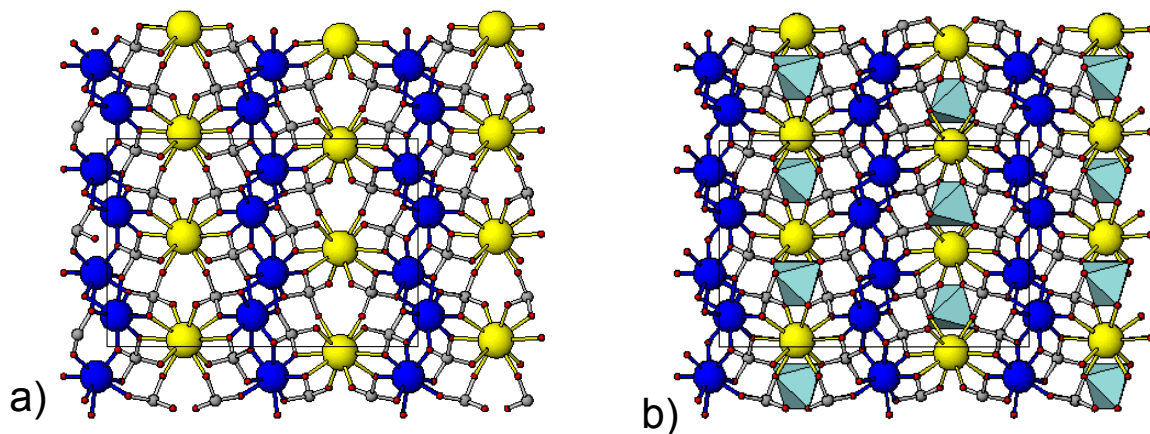


Figura 8.9. a) Vista del plano bc de la estructura monoclinica $C2/c$ de $\text{Gd}_2\text{Ba}(\text{MoO}_4)_4$; b) vista del plano bc del cristal isoestructural $\text{Yb-Li}_3\text{Gd}_3\text{Ba}_2(\text{MoO}_4)_8$ que muestra la inserción de LiO_6 en cavidades octaédricas entre los poliedros BaO_{10} , en la dirección del eje b .

8.4. Espectroscopia óptica a 6 K de Yb^{3+} en el cristal $\text{Li}_3\text{Gd}_3\text{Ba}_2(\text{MoO}_4)_8$

Para poder describir la secuencia de niveles de energía de la configuración $4f^{13}$ de Yb^{3+} en LiGdBaMo se han medido sus espectros de absorción óptica (AO) y fotoluminiscencia (FL) a baja temperatura, 6 K. La simetría local C_1 del único sitio $8f$ ocupado por Yb^{3+} en LiGdBaMo desdoblará los multipletes $^2F_{7/2}(n)$ y $^2F_{5/2}(n')$ en cuatro ($n = 0, 1, 2, 3$), y tres ($n' = 0', 1', 2'$) niveles Stark doblemente degenerados, respectivamente, todos ellos con la representación irreducible (RI) Γ_1 . Para esta simetría puntual no existen reglas de selección para las polarizaciones X, Y y Z, esto es, todas las transiciones, inducidas dipolares eléctricas o dipolares magnéticas, están permitidas en cualquier polarización. La Figura 8.10 muestra los espectros de AO polarizados a 6 K correspondientes a las transiciones $^2F_{7/2}(0) \rightarrow ^2F_{5/2}(n')$ (abreviadamente se escribirán como $0 \rightarrow n'$), y los de fotoluminiscencia, para las transiciones $^2F_{5/2}(0') \rightarrow ^2F_{7/2}(n)$ ($0' \rightarrow n$). Puede observarse que aunque las bandas que se observan son las mismas en las tres polarizaciones, la anisotropía de este cristal biaxial es importante, con AO de mayor intensidad en las polarizaciones X e Y que en Z. La presencia de un único pico para la transición $0 \leftrightarrow 0'$ concuerda con la existencia de un único sitio $8f$ para los cationes Yb^{3+} en la estructura cristalina de LiGdBaMo . Sin embargo, incluso si se trata del pico más estrecho en el espectro de absorción, su anchura a mitad del máximo (FWHM) es $\sim 19 \text{ cm}^{-1}$. En comparación, la FWHM de la misma transición en el cristal monoclinico ordenado $\text{Yb-KY}(\text{WO}_4)_2$ es $\sim 10 \text{ cm}^{-1}$.

A pesar de su sencillez, la fuerte tendencia que tiene la configuración electrónica $4f^{13}$ de Yb^{3+} a interactuar con las vibraciones de la red³⁰ dificulta la identificación de algunos de sus niveles de energía. Así mientras las bandas que se observan en el espectro de AO en 10248 cm^{-1} y en 10413 cm^{-1} pueden asignarse sin problema a las transiciones $0 \rightarrow 0'$ y $0 \rightarrow 1'$, respectivamente, es más difícil decidir la energía de la transición $0 \rightarrow 2'$, que aparece en la región de mayor complejidad entre 10550 y 10700 cm^{-1} , que debe corresponder a esta transición mezclada con las bandas de acoplamiento vibrónico. Las bandas que se observan

³⁰ A. Ellens, H. Andres, A. Meijerink, G. Blasse, *Phys. Rev. B* **55**, 173 (1997); A. Ellens, H. Andres, M.L. H. ter Heerdt, R.T. Wegh, A. Meijerink, G. Blasse, *Phys. Rev. B* **55**, 180 (1997).

en el espectro de fotoluminiscencia a 6 K, que corresponden a las transiciones $0' \rightarrow n$, también muestran cierta estructura.

Para identificar convincentemente los niveles de energía de Yb³⁺ el análisis de los espectros ópticos a 6 K requiere la asistencia de las predicciones teóricas de los efectos del campo del cristal en la matriz LiGdBaMo. Aplicando el modelo SOM⁶ en la forma que ya se ha descrito, esto es, utilizando los datos cristalográficos procedentes del refinamiento estructural de la primera esfera de coordinación de Yb³⁺, se deriva un conjunto de PPCC que dan cuenta del potencial del campo del cristal de Yb³⁺ en el cristal LiGdBaMo. El cálculo mediante IMAGE¹⁷ proporciona la secuencia de niveles de energía de Yb³⁺ que se incluye en la Tabla 8.6, que también incluye los parámetros del ion libre y los pp.CC simulados por SOM.

La concordancia entre el desdoblamiento total calculado para $^2F_{7/2}(n)$ (462 cm⁻¹), y la diferencia de energía entre la primera y la última de las bandas observadas en el espectro de fotoluminiscencia a 6 K (460 cm⁻¹), así como en la energía de las bandas correspondientes a las transiciones $0 \rightarrow 0'$ y $0 \rightarrow 1'$, confirma la fiabilidad del modelo utilizado, y permite en consecuencia asignar el pico observado en el espectro de AO en 10634 cm⁻¹ a la transición $0 \rightarrow 2'$. El pico en 10687 cm⁻¹ en el mismo espectro de AO correspondería al acoplamiento con un fonón de ~53 cm⁻¹. La secuencia de niveles de energía que se establece para Yb³⁺ en LiGdBaMo es 0, 223, 353 y 460 cm⁻¹, para el multiplete fundamental $^2F_{7/2}$, y 10248, 10413 y 10634 cm⁻¹ para el multiplete excitado $^2F_{5/2}$. Además sus baricentros, a 259 cm⁻¹ y 10432 cm⁻¹, respectivamente, son consistentes con la relación que describe la “ley de los baricentros” desarrollada para Yb³⁺.³¹ Un esquema con las energías de estos niveles Stark aparece en la Figura 8.1, donde se compara con los cálculos mediante SOM para Yb³⁺ en los sitios 8f y 4e inicialmente supuestos.

³¹ P.H. Haumesser, R. Gaumé, B. Viana E. Antic-Fidancev, and D. Vivien, *J. Phys.: Condens. Matter* **13**, 5427 (2001).

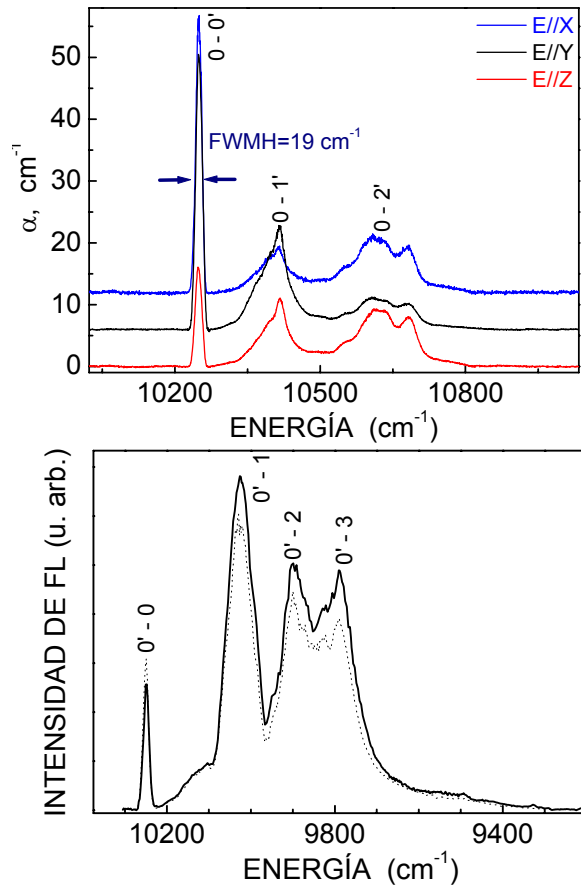


Figura 8.10. a) Coeficiente de absorción a 6 K de Yb^{3+} en el cristal $\text{Li}_3\text{Gd}_3\text{Ba}_3(\text{MoO}_4)_8$ en las tres polarizaciones (por claridad, el eje y se ha desplazado); b) espectros de fotoluminiscencia excitada con $\lambda_{\text{exc}}=960$ nm, despolarizado, y según la principal dirección.

Tabla 8.6. Parámetros del ion libre (E^0 y ζ) y pp.CC simulados con SOM (B_q^k, S_q^k) (cm^{-1})^a utilizados para calcular los niveles de energía (en cursiva) de Yb^{3+} (sitio 8f) en $\text{Li}_3\text{Gd}_3\text{Ba}_3(\text{MoO}_4)_8$. Los niveles de energía experimentales aparecen en la parte derecha de la columna.

E^0, ζ	4628.04, 2901.60
B_0^2, B_2^2	168, 88
$B_0^4, B_2^4, S_2^4, B_4^4, S_4^4$	-234, -401, -25, -589, -725
$B_0^6, B_2^6, S_2^6, B_4^6, S_4^6, B_6^6, S_6^6$	-34, -199, -241, -22, -150, -140, -201
$^2F_{5/2}(2')$	10628 – 10634
$^2F_{5/2}(1')$	10422 – 10413
$^2F_{5/2}(0')$	10250 – 10248
$^2F_{7/2}(3)$	462 – 460
$^2F_{7/2}(2)$	392 – 353
$^2F_{7/2}(1)$	243 – 223
$^2F_{7/2}(0)$	0 – 0

^aLos valores de la integral de solapamiento p entre las funciones de onda orbitales de Yb^{3+} y de oxígeno, y de la carga efectiva de oxígeno se han tomado como -1.2, and 0.08, respectivamente.

8.5. Propiedades de emisión óptica a temperatura ambiente de Yb^{3+} en $\text{Li}_3\text{Gd}_3\text{Ba}_2(\text{MoO}_4)_8$

Las secciones eficaces de absorción de Yb^{3+} σ_{ABS} se calculan a partir de las medidas de los coeficientes de absorción óptica α , y de la concentración de Yb^{3+} que se determinó anteriormente, $\sigma_{\text{ABS}} = \alpha / [\text{Yb}]$. La Figura 8.11 muestra los resultados para $E//a$, $E//b$ y $E//c$. Estas secciones eficaces σ_{ABS} muestran la anisotropía que cabe esperar en un cristal biaxial, siendo su mayor valor el que se observa en la polarización $E//b$ $2.58 \times 10^{-20} \text{ cm}^2$.

La Tabla 8.7 muestra una comparación de las secciones eficaces σ_{ABS} de Yb^{3+} en LiGdBaMo con las que presenta en otros cristales láser dobles volframatos y dobles molibdatos, tanto ordenados como desordenados.

Las secciones eficaces de emisión, σ_{EMI} , pueden calcularse para las tres polarizaciones utilizando el principio de reciprocidad.³² Con las energías E_i de los niveles de Yb^{3+} en los multipletes fundamental y excitado antes determinados, se tiene $Z_l/Z_u = 1$. La Figura 8.11 muestra las secciones eficaces de emisión a 300 K calculadas para cada polarización. La Figura 8.12 compara las secciones eficaces de emisión promediadas en a y b con la fotoluminiscencia a despolarizada a 300 K. Estos resultados muestran que los perfiles de fotoluminiscencia se reducen a longitudes de onda cortas debido a la reabsorción de la emisión.

La longitud de onda de la oscilación láser puede predecirse calculando la sección eficaz de ganancia $\sigma_{\text{GAN}}(\lambda) = \beta \sigma_{\text{EMI}}(\lambda) - (1-\beta) \sigma_{\text{GSA}}(\lambda)$ donde β es relación de inversión. La Figura 8.13 muestra las secciones eficaces de ganancia para diferentes valores de β en las tres polarizaciones. A partir de estas curvas puede esperarse que, para pérdidas constantes dentro de la cavidad láser, la longitud de onda de la oscilación será más corta para la polarización $E//b$, y la longitud de onda se desplazará a valores más cortos cuando la intensidad de bombeo aumenta (desde $\approx 1015 \text{ nm}$ para $\beta = 0.1$ a $\approx 1000 \text{ nm}$ para $\beta = 0.5$).

³² D. E. McCumber, *Phys. Rev.* **136**, A954 (1964).

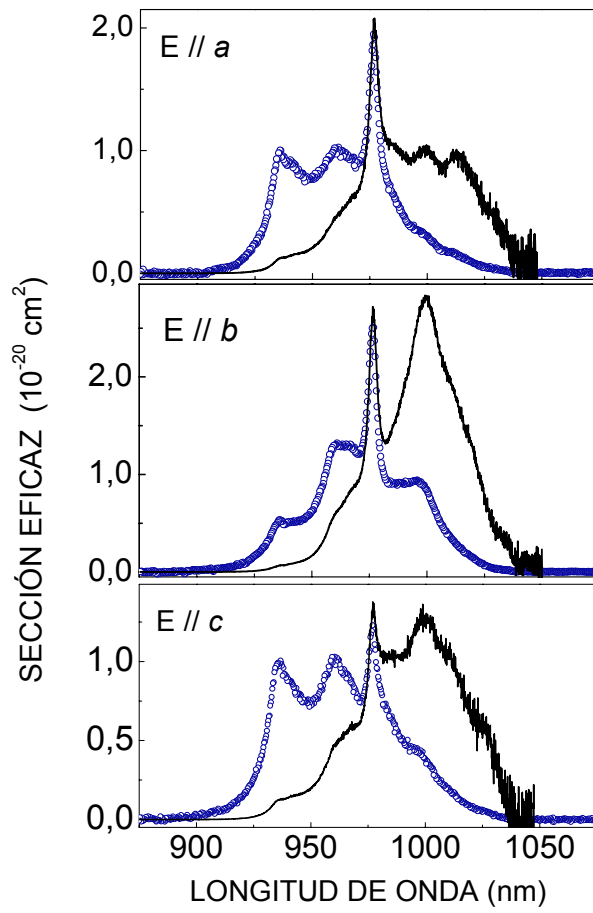


Figura 8.11. Secciones eficaces de absorción polarizada (círculos) y de emisión polarizada (línea sólida) a 300 K de Yb^{3+} en $\text{Li}_3\text{Gd}_3\text{Ba}_2(\text{MoO}_4)_8$.

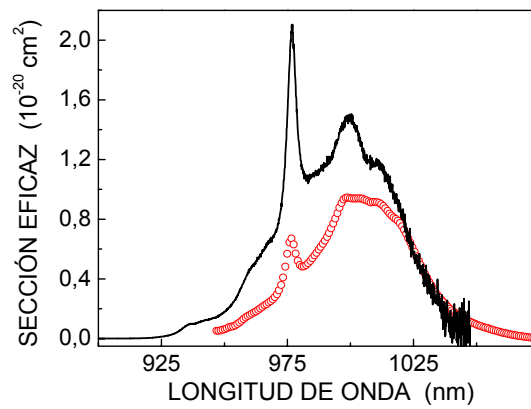


Figura 8.12. Comparación de las secciones eficaces promediadas según a y b (línea) y fotoluminiscencia despolarizada a 300 K (círculos) registrada con $\lambda_{\text{EXC}} = 936$ nm.

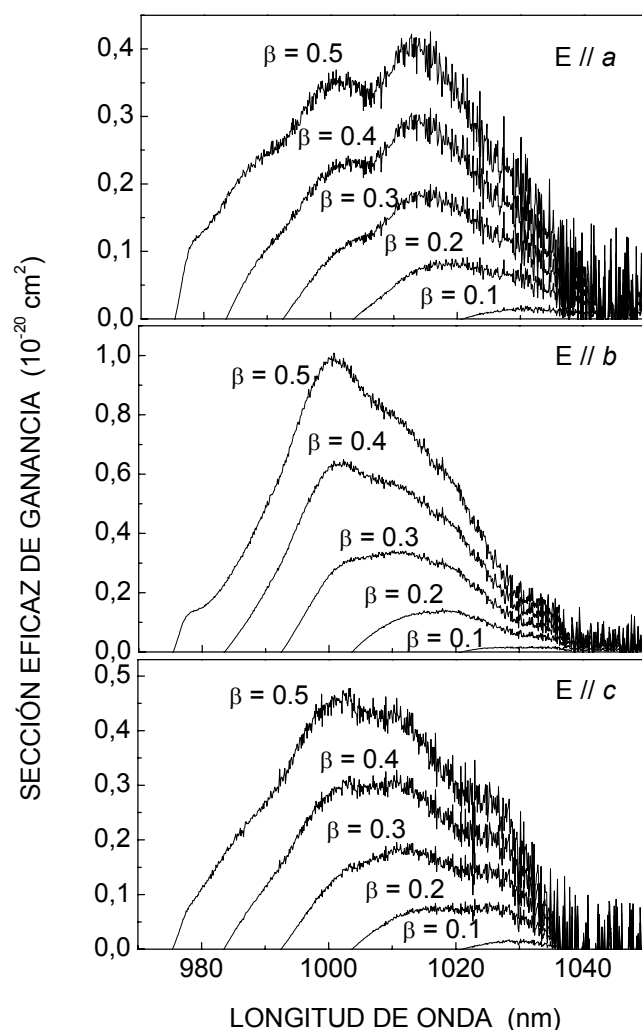


Figura 8.13. Secciones eficaces de ganancia calculadas de Yb^{3+} en $\text{Li}_3\text{Gd}_3\text{Ba}_2(\text{MoO}_4)_8$ para las tres polarizaciones y diferentes factores de inversión.

La Tabla 8.6 proporciona una comparación de las propiedades espectroscópicas de Yb^{3+} en tres tipos de matrices de dobles volframatos y dobles molibdatos: cristales monoclinicos con estructura ordenada, como $\text{GdBa}(\text{MoO}_4)_2$ o $\text{KGd}(\text{WO}_4)_2$, monoclinicos con desorden estructural sobre un sitio cristalográfico, como LiGdBaMo , y con estructura tetragonal y desorden estructural sobre dos sitios, como $\text{LiYb}(\text{MoO}_4)_2$, $\text{NaLu}(\text{WO}_4)_2$ o $\text{NaGd}(\text{WO}_4)_2$.

Los cristales monoclinicos se caracterizan por una mayor anisotropía de las propiedades espectroscópicas que los tetragonales. La comparación entre las anteriores propiedades en los cristales ordenados monoclinicos $\text{GdBa}(\text{MoO}_4)_2$ y $\text{KGd}(\text{WO}_4)_2$ muestra que el último tipo estructural tiene propiedades únicas asociadas a una más amplia distribución de los enlaces Yb-O, con hasta 0.38 Å de diferencia entre las distancias Yb-O más corta y más larga, lo que produce una importante distorsión en el poliedro YbO_n , y en consecuencia una fuerza del

campo del cristal considerablemente intensa. Por el contrario, el desorden asociado a la presencia de Yb^{3+} en varios sitios en los materiales tetragonales contribuye a la disminución de las secciones eficaces. Desde este punto de vista, el cristal LiGdBaMo , con desorden en un único sitio de la red, aunque con un campo del cristal sobre Yb^{3+} de menor intensidad que los monoclinicos ordenados $\text{KG}(\text{WO}_4)_2$, presenta secciones eficaces superiores a las de los cristales tetragonales, que tienen desorden estructural sobre dos sitios, y similares a las del cristal ordenado $\text{GdBa}(\text{MoO}_4)_2$. Ya que se ha observado acción láser tanto en $\text{GdBa}(\text{MoO}_4)_2$ como en los cristales del tipo $\text{NaT}(\text{WO}_4)_2$, el cristal Yb-LiGdBaMo con estructura desordenada es un material muy prometedor cuyas posibilidades en cuanto a rango de emisión láser se explorarán en la siguiente Sección.

Tabla 8.6. Parámetros ópticos obtenidos a 300 K para Yb^{3+} en $\text{Li}_3\text{Gd}_3\text{Ba}_2(\text{MoO}_4)_8$, y comparación con diferentes cristales láser dobles molibdatos y volframatos.

	LiGdBaMo	GdBaMo	KGdW/KYbW	LiYbMo	NaLuW	NaGdW
Crecimiento ^a	TSSG	Cz	TSSG	TSSG	TSSG	Cz
Simetría ^b	M, d	M, o	M, o	T, d	T, d	T, d
$\sigma_{\text{ABS}} [10^{-20} \text{ cm}^2]$	1.92 (a) 2.58 (b) 1.25 (c)	1.8 (Y) 2.5 (Z) 1.1 (X)	12/11.7(N_m) 2.1(N_p) 1.6(N_g)	1.54 (σ, π)	1.65 (σ) 2.22 (π)	1.36 (σ) 1.78 (π)
λ [nm]	976	977	981	932(σ), 962(π)	973.8	975
$\sigma_{\text{EMI}} [10^{-20} \text{ cm}^2]$	1.01 (a) 2.81 (b) 1.30 (c)	3.2 (Z)	3.0/2.0(N_m) 1.5(N_p) 0.3(N_g)	1.47 (σ)	1.4 (σ) 2.1 (π)	0.75 (σ) 1.89 (π)
λ [nm]	999	1007	1025($N_{m,g}$) 1040(N_p)	1011.8	1000	1000
Referencia	33	34	35/36	37	12	11

^a TSSG: Crecimiento por enfriamiento lento con fundente y semilla; Cz: Czochralski

^b M = monoclinico; T = tetragonal; o = con orden estructural; d = con desorden estructural

³³ A. García-Cortés, C. Cascales and C. Zaldo, *Mater. Sci Eng. B*, **149**, 89 (2008):

³⁴ Haomiao Zhu, Yujin Chen, Yanfu Lin, Xinghong Gong, Qiguang Tan, Zundu Luo and Yidong Huang, *J. Appl. Phys.* **101**, 063109 (2007).

³⁵ N. V. Kuleshov, A. A. Lagatsky, A. V. Podlipensky, V. P. Mikhailov, and G. Huber, *Opt. Lett.* **22**, 1317 (1997) .

³⁶ M.C. Pujol, M. Bursukova, F. Güell, X. Mateos, R. Solé, Jna. Gavalda, M. Aguiló, J. Massons, F. Díaz, P. Klopp, U. Griebner and V. Petrov, *Phys. Rev. B* **65**, 165121 (2002) .

³⁷ V. Volkov, C. Cascales, A. Kling and C. Zaldo, *Chem. Mater.* **17**, 291 (2005).

8.6. Caracterización de la emisión láser de Yb^{3+} en el cristal desordenado $\text{Li}_3\text{Gd}_3\text{Ba}_2(\text{MoO}_4)_8$

8.6.1. Eficiencia de la operación láser en continuo

Se ha estudiado la operación láser en continuo en una cavidad de ≈ 140 cm de cuatro espejos con compensación astigmática (en forma de Z), con el *set-up* que se muestra en la Figura 2.15(b), y bombeo de un único paso longitudinal. Se ha utilizado una muestra cortada perpendicularmente al eje c , con un espesor de 2.4 mm. Esta muestra no recubierta se insertó entre los dos espejos focalizadores M2 y M3 (con radio de curvatura $\text{RC} = -10$ cm), bajo ángulo de Brewster. Los experimentos láser se realizaron para aquellas polarizaciones del cristal con las mayores secciones eficaces, esto es, polarizaciones paralelas al eje a ($E//a$) o paralela al eje b ($E//b$), según indica la Figura 8.11. Esto se consiguió por rotación de la muestra mientras la polarización del bombeo se mantuvo en ambos casos la misma que la del láser. La muestra no se enfrió de forma activa. La fuente de bombeo fue un láser de Ti-zafiro con una potencia máxima de ~ 1.5 W en la longitud de onda óptima ($\lambda_p = 976.6$ nm). El haz de bombeo se enfocó con una lente (FL) de 6.28 cm recubierta AR. La transmisión del plano del espejo acoplador de salida M1 se varió desde el 1% al 10%.

La absorción medida para la potencia de bombeo incidente más baja (0.5 W) fue $\sim 75\%$ para las polarizaciones $E//a$ y $E//b$. La saturación de la absorción en ausencia de emisión láser reduce este valor al 50% con la máxima potencia de bombeo aplicada, 1.5 W, pero al alinear el láser se mejora la absorción por el efecto de reciclado en el sistema de tres niveles del Yb^{3+} , y se estima entonces el mismo nivel de absorción del 75 %, de forma prácticamente independiente de la potencia de bombeo incidente y de la transmisión del espejo de salida utilizado.

Los resultados de la operación láser en continuo a temperatura ambiente se resumen en la Figura 8.14 y en la Tabla 8.7. La potencia de salida muestra inicialmente una proporcionalidad lineal con la potencia absorbida, pero se observa saturación en los niveles superiores de bombeo, siendo este efecto más acusado en la polarización $E//a$. Ya que la dependencia lineal se recupera utilizando un *chopper* con un ciclo del 25 % para el tiempo de paso del haz de bombeo, el anterior comportamiento debe estar producido por efectos térmicos. La máxima potencia de salida que se obtiene en un régimen verdaderamente

continuo para la polarización $E//a$ con transmisión $T_{OC} = 10\%$ en el espejo de salida es de 295 mW, Figura 8.14a, con una potencia de bombeo absorbida del 1.06 W. La máxima eficiencia con respecto a la potencia absorbida, obtenida con $T_{OC} = 10\%$ es $\eta = 47\%$ en polarización $E//a$ y $\eta = 43\%$ en polarización $E//b$. Puede observarse que aunque la polarización $E//a$ exhibe una degradación térmica en su operación, presenta un umbral inferior y mejores pendientes de eficiencia. La longitud de onda de la oscilación láser λ_L disminuye con T_{OC} , desde 1026 nm ($T_{OC} = 1\%$) a 1017 nm ($T_{OC} = 10\%$). Este comportamiento concuerda con las predicciones de los perfiles de sección eficaz de ganancia para factores de inversión crecientes, Figura 8.13.

Tabla 8.7. Eficiencia η , longitud de onda de operación láser λ_L , y potencia de bombeo en el umbral de láseo P_U , del cristal láser $\text{Yb-Li}_3\text{Gd}_3\text{Ba}_2(\text{MoO}_4)_8$, para diferentes T_{OC}

$T_{OC} [\%]$	$\eta [\%]$	$\lambda_L [\text{nm}]$	$P_U [\text{mW}]$	$\eta [\%]$	$\lambda_L [\text{nm}]$	$P_U [\text{mW}]$
		$E//a$			$E//b$	
1	16	1026	366	10	1026	492
3	26	1025	372	26	1023	507
5	41	1023	383	36	1019	548
10	47	1019	412	43	1017	608

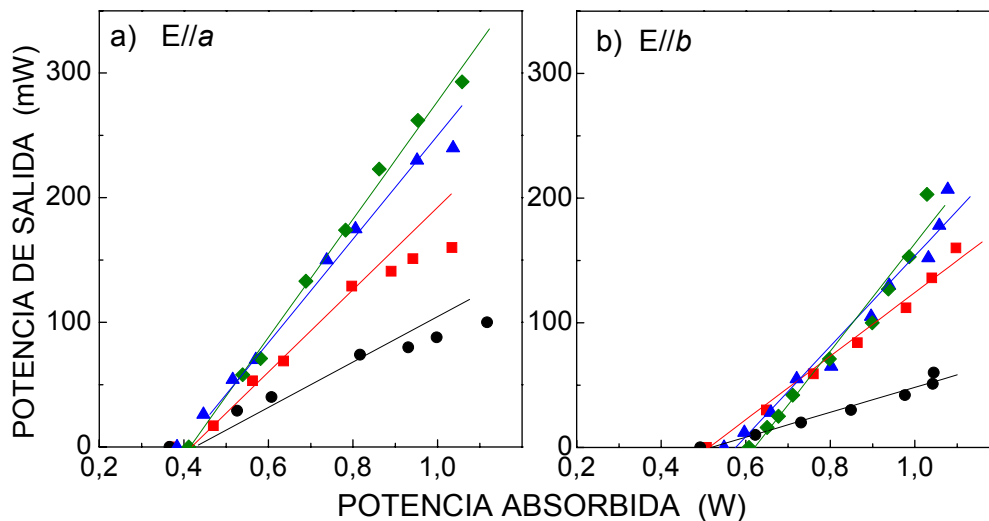


Figura 8.14. Potencia de salida frente a potencia absorbida de la operación láser en continuo de $\text{Yb-Li}_3\text{Gd}_3\text{Ba}_2(\text{MoO}_4)_8$, a) para la polarización $E//a$ y b) para la polarización $E//b$, con diferentes transmisiones del espejo de salida T_{OC} : 1% (círculos), 3% (cuadrados), 5% (triángulos) and 10% (rombos). El ajuste lineal que se muestra da las pendientes de las eficiencias obtenidas para cada valor de T_{OC} .

8.6.2. Rango de sintonía de la emisión láser

El rango de sintonía de la emisión láser en continuo se ha estudiado con un filtro de dos planos birrefringente insertado próximo al espejo de salida, con el *set-up* indicado en la Figura 2.15a. La Figura 8.15 muestra los resultados obtenidos para las dos polarizaciones que se han considerado. Se consiguió sintonía continua entre 1006 a 1039 nm para la polarización $E//a$, con FWHM de la curva de sintonía de 22 nm, y desde 1003 a 1023 nm para la polarización $E//b$, con FWHM de 9 nm. La forma de las curvas de sintonía refleja el comportamiento de las secciones de ganancia, o las de las secciones eficaces de emisión, antes mostradas. Estos rangos son más estrechos que los que presentan los cristales tetragonales $\text{Yb-NaT}(\text{WO}_4)_2$,^{2,11,12,13} del Capítulo anterior, pero se caracterizan por longitudes de onda de emisión bastante cortas, esto es, con un defecto cuántico pequeño cuando se bombean con la longitud de onda óptima de absorción, 976.6 nm.

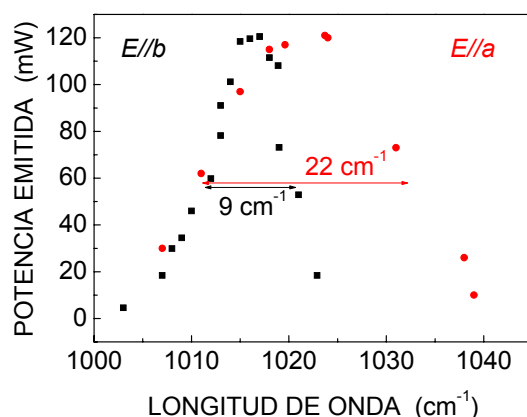


Figura 8.15. Longitud de onda de sintonización del cristal $\text{Yb-Li}_3\text{Gd}_3\text{Ba}_2(\text{MoO}_4)_8$ para $T_{OC} = 3\%$ en polarizaciones $E//a$ y $E//b$. La potencia de bombeo incidente es ≈ 1.43 W.

8.6.3. Defecto cuántico de la emisión láser

Un defecto cuántico (definido como $(\lambda_L - \lambda_P)/\lambda_P$) pequeño es el requisito previo para el escalado en láseres de potencia. En el grupo de los cristales láser dobles volframatos monoclínicos de fórmula $\text{KT}(\text{WO}_4)_2$ se observó un defecto cuántico de 1.6% a temperatura ambiente utilizando una lámina de 125 μm , enfriada con agua, de un cristal $\text{KYb}(\text{WO}_4)_2$,³⁸ e incluso se midió un defecto cuántico aún menor, de 0.6 %, con una lámina de 130 μm de un cristal KYW dopado en Yb^{3+} al

³⁸ P. Klopp, V. Petrov and U. Griebner, *Jpn. J. Appl. Phys.* **42**, L246–L248 (2003).

10at%, utilizando bombeo de 8 pasos.³⁹ De la observación de la Figura 8.11 resulta obvio que el cristal Yb-LiGdBaMo puede ser bombeado a longitudes de onda mayores que la correspondiente al máximo de absorción, y por tanto se ha explorado esta posibilidad incrementando la longitud de onda de bombeo hasta los límites impuestos por la óptica de focalización del bombeo (en particular, el espejo M2 en la Figura 2.15a). Los resultados obtenidos con $T_{OC} = 5\%$ se muestran en la Figura 8.16. Como puede observarse, para la polarización E//a se llega a un defecto cuántico del 2.8%. En la polarización E//b es posible obtener oscilación láser con longitudes de onda de bombeo tan largas como $\lambda_p = 996.8 \text{ nm}$ y con longitud de onda de emisión $\lambda_L = 1003.8 \text{ nm}$, se da, por consiguiente, un defecto cuántico de sólo el 0.7%. Este resultado puede compararse muy favorablemente con los valores más bajos antes indicados para los láseres dopados con Yb de fórmula $\text{KT}(\text{WO}_4)_2$, aunque en el caso presente el cristal Yb-LiGdBaMo no se enfriado de forma especial. El defecto cuántico realmente pequeño que se ha obtenido con un cristal másico Yb-LiGdBaMo (su espesor es unas 20 veces superior al de las láminas de los cristales $\text{KT}(\text{WO}_4)_2$) puede atribuirse a la anisotropía específica de la matriz cristalina, que conduce a los perfiles espectrales de absorción óptica y de emisión altamente favorables en la polarización E//b, tal como se vio en la Figura 8.11.

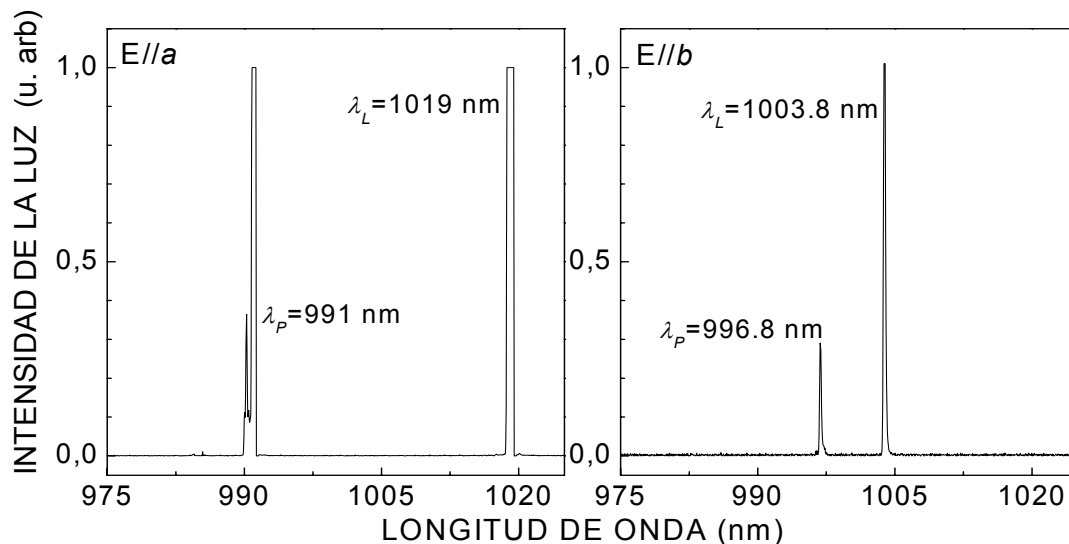


Figura 8.16. Longitudes de onda de bombeo y de emisión del laser Yb- $\text{Li}_3\text{Gd}_3\text{Ba}_2(\text{MoO}_4)_8$, a temperatura ambiente, utilizando $T_{OC} = 5\%$.

³⁹ M. Hildebrandt, U. Bünting, U. Kosch, D. Haussmann, T. Levy, M. Krause, O. Müller, U. Bartuch and W. Viöl, *Optics Commun.* **259**, 796 (2006).

CAPÍTULO 9

Discusión

A lo largo de los Capítulos anteriores se han discutido los resultados experimentales que en cada caso se presentaban. Ahora se examinarán otros aspectos más generales.

En primer lugar se presentará un modelo que analizará la naturaleza de los diversos centros ópticos de los lantánidos en los dobles volframatos y molibdatos tetragonales $\text{NaT}(\text{XO}_4)_2$, y su posible influencia en la espectroscopia óptica. La existencia de estos centros derivada de la estructura tetragonal del grupo espacial $I\bar{4}$ ha sido invocada como posible origen del ensanchamiento de las bandas espectrales en los cristales.

Asimismo se propondrá una aproximación al diseño de *composites* láser basados en láminas cristalinas de $\text{Yb-NaT}(\text{WO}_4)_2$ crecidas epitaxialmente sobre sustratos inertes de estos mismos cristales, con la que se asegurarán condiciones de mínimo desajuste en la interfase lámina/sustrato.

Se considerarán las posibles correlaciones entre las propiedades espectroscópicas y las características estructurales en estos materiales. Las comparaciones dentro de la familia de cristales estudiados pueden ser de utilidad para decidir tanto qué composiciones resultan más ventajosas, como en el diseño de otras fases de cara a sus potenciales aplicaciones en el ámbito de los láseres infrarrojos ultrarrápidos.

Finalmente se compararán los resultados obtenidos en generación de pulsos láser de fs con los anteriormente existentes en la literatura.

Centros ópticos en los cristales tetragonales $\text{NaT}(\text{WO}_4)_2$: influencia en el ensanchamiento inhomogéneo de las bandas ópticas

Nos hemos referido al solapamiento entre las respuestas ópticas procedentes de los dos sitios que el catión activo ocupa en los cristales tetragonales $\text{NaT}(\text{WO}_4)_2$ como la primera causa de que sus bandas en los espectros ópticos a 6 K sean más anchas que las de los correspondientes cristales monoclinicos $\text{KT}(\text{WO}_4)_2$.^{1,2,3} Para poner de manifiesto este efecto se analizó la contribución de ambos centros en las bandas de Yb^{3+} incorporado en todos los cristales estudiados. Adicionalmente este análisis se realizó de forma especialmente detallada para el cristal $\text{NaLa}(\text{WO}_4)_2$ dopado con Nd^{3+} . Las razones de esta elección se basaron en la combinación proporcionada por el alto grado de “orden estructural” que se ha observado en esta matriz, -que conduce a una mayor resolución de sus bandas, véase la comparación con los espectros de Nd^{3+} en $\text{NaBi}(\text{WO}_4)_2$ en la Figura 5.14-, y el carácter de “sonda estructural puntual” que proporciona el nivel $^2\text{P}_{1/2}$ del Nd^{3+} . Adicionalmente, el refinamiento estructural de este cristal mostró que la posición que resulta preferentemente ocupada por La^{3+} es la $2d$, con una distribución $\text{La}^{3+}/\text{Na}^+ = 0.65(3)/0.35(3)$, que en $2b$ es $0.37(3)/0.63(3)$. La Figura 9.1 presenta una sinopsis de estas y otras características relevantes de este cristal derivadas del estudio de su estructura. Los resultados en los restantes cristales con $\text{T}^{3+} = \text{lantánido}$ indican la situación contraria, esto es, T^{3+} e Yb^{3+} están

¹ V. Volkov, A. Méndez-Blas, M. Rico, C. Zaldo, *J. Phys. Chem. Solids*, **63**, 95 (2002)

² C. Zaldo, M. Rico, C. Cascales, M.C. Pujol, J. Massons, M. Aguiló, F. Díaz and P. Porcher, *J. Phys.: Condens. Matter* **12** 8531 (2000).

³ A. Méndez-Blas, M. Rico, V. Volkov, C. Zaldo and C. Cascales, *Phys. Rev. B*, **75**, 174208 (2007).

preferentemente en sitios *2b*, véanse las Tablas 3.6 y 3.7, y las correspondientes a $\text{NaGd}(\text{WO}_4)_2$ en el Anexo.

En la evaluación de la contribución de los sitios *2b* y *2d* de Nd^{3+} en $\text{NaLa}(\text{WO}_4)_2$ al ancho de banda se observó que la diferencia de energía entre los niveles Stark correspondientes a estos dos sitios, ambos de simetría S_4 , da cuenta por sí misma de la separación entre los máximos resueltos en los espectros de excitación a 6 K, pero se concluyó que la participación exclusiva de esos dos únicos centros es inconsistente con las características de la polarización observadas en los espectros de absorción óptica. Por otra parte, los espectros de excitación selectiva de la fotoluminiscencia en ningún caso correspondían a los de dos centros ópticos aislados. La anchura que se observó para estas bandas sugería que el segundo fenómeno que contribuye al ensanchamiento espectral puede proceder de la coexistencia de diferentes distribuciones catiónicas de Na^+ y T^{3+} (*entornos*) alrededor de cada uno de los dos sitios cristalográficamente independientes. Ya que cabe prever diferencias reducidas en el potencial del campo del cristal entre los diversos entornos, el desorden local a corto alcance sería el responsable de que no se observen discontinuidades en las bandas espectrales. Este último aspecto es de gran importancia con vistas a asegurar amplia sintonía en la emisión láser.

La estimación de la contribución de esos posibles entornos supone introducir en el cálculo semi-empírico de los niveles de energía las posiciones cristalográficas y las distancias de Na^+ y La^{3+} de la segunda esfera de coordinación alrededor del catión ópticamente activo. La herramienta de cálculo que se va a emplear, SOMPLUS,⁴ es una extensión del previo SOM.^{5,6,7} Estos modelos consideran fundamentalmente el solapamiento entre los orbitales $4f$ del lantánido trivalente y de los ligandos en su primera esfera de coordinación (los oxígenos del poliedro de coordinación), y en SOMPLUS también de la segunda (el entorno de cationes Na^+ y La^{3+}).

A continuación se presenta este análisis. Primero (1) suponiendo que el lantánido ópticamente activo Nd^{3+} sustituye a La^{3+} en la posición *2b*, y a continuación

⁴ P. Porcher, *SOMPLUS, programa para el cálculo de los parámetros del campo de cristal de las configuraciones $4f^N$ a partir de los datos cristalográficos* (no publicado), Paris, 2001.

⁵ O.L. Malta. *Chem. Phys. Lett.* **87**, 27 (1982)

⁶ O.L. Malta. *Chem. Phys. Lett* **88**, 353 (1982)

⁷ P. Porcher, M. Couto dos Santos and O.L. Malta. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **1**, 397 (1999)

(2), en la hipótesis de que la sustitución tiene lugar en la posición $2d$. Los posibles entornos alrededor del lantánido pueden discutirse con ayuda de la Figura 9.1.

- 1) Con Nd^{3+} en posiciones $2b$ se consideran los oxígenos O1 y O2, y los cationes vecinos más próximos, a distancias inferiores a 3.95 Å. La inclusión de ligandos a distancias superiores no tiene ya ningún efecto (el solapamiento ρ entre las funciones de onda de Nd^{3+} y de un ligando varía para cada ligando como una función potencial inversa de la distancia de éste a Nd^{3+} , $\rho_{\mu} = \rho_0(R_0/R_{\mu})^{3.5}$. Las posiciones catiónicas más próximas resultan ser los cuatro sitios $2d$ (véase la Figura 9.1), que podrán estar ocupados por La^{3+} o por Na^+ . Desde el punto de vista de la simulación del efecto del campo del cristal se distingue entre ellos según la carga efectiva que se asigna a cada uno (0.6 para Na, 1.0 para La; -1.0 para O). Numerando de 1 a 4 los cationes La^{3+} y los cationes Na^+ , las diferentes posibilidades de entornos diferentes E, desde el punto de vista del efecto del campo del cristal sobre Nd^{3+} , son las que aparecen en la Tabla 9.2.

De las 16 posibles distribuciones catiónicas alrededor de Nd^{3+} en $2b$, el cálculo SOMPLUS revela que algunas son equivalentes, ya que se obtienen los mismos parámetros del campo del cristal. Sólo las posibilidades E numeradas 1–6 proporcionan conjuntos de parámetros del campo del cristal diferentes entre sí.

- 2) De forma paralela, con R^{3+} (Nd^{3+}) en posiciones $2d$ se consideran igualmente los oxígenos O1 y O2 de su poliedro de coordinación, y los cationes vecinos más próximos, que son los situados en posiciones $2b$, a distancias inferiores a 3.95 Å. Las posibilidades de entornos de campo de cristal diferentes son nuevamente seis.

En el conjunto del cristal existen, por tanto, hasta doce tipos de entornos E que incluyen la segunda esfera de coordinación, para los que el campo del cristal es diferente. Entre los seis tipos de entornos asociados a cada sitio, sólo dos ($E = 1$ y 6) conservan la simetría S_4 . Los restantes implican grupos puntuales con simetría inferior a S_4 , C_1 los que contienen un número impar de Na^+ o La^{3+} y C_1 o C_2 los que contienen 2 Na^+ y 2 La^{3+} .

Tabla 9.1 Características estructurales del cristal $\text{NaLa}(\text{WO}_4)_2$: comparación entre los resultados de los refinamientos de difracción de rayos X en los grupos espaciales tetragonales $I4_1/a$ (N° 88) e $I\bar{4}$ (N° 82)

Intensidad de 00l, l par y ≠4n: 002/F a 006/F	EVALUACIÓN DE LA DISTORSIÓN I4 ₁ /a → I-4	77/5 20/5	
Intensidad de h-h0, h≠2n: 1-10/F 3-30/F		52/5 5/5	
Excepciones de las ausencias sistemáticas: l>3σ(F) del eje 4 ₁ / l > 2σ(F) l>3σ(F) del plano a / l > 2σ(F)		5/8 15/15 Una cantidad importante de tales reflexiones, suficientemente intensas, es una indicación de la distorsión al G.E. no centrosimétrico I-4	
a = b (Å)		5.3575(7)	
c (Å)	11.671(2)		
V (Å ³)	335.00(9)		
Grupo espacial	I4 ₁ /a		I-4
Distribución catiónica La ³⁺ /Na ⁺	4b 0.500(1)/0.500(2) La estequiometría requiere el máximo grado de desorden. (Contradicción con los espectros ópticos)	EVALUACIÓN DEL DESORDEN	2b 0.37(3)/0.63(3) 2d 0.65(3)/0.35(3) La ³⁺ (Nd ³⁺ , Yb ³⁺) ocupa preferentemente 2d La mayor diferencia en la ocupación de los sitios: el mayor orden. (Justifica la mejor resolución espectroscópica entre sitios)
R ₁	0.0779		0.0675
Composición según refin.	LaNa(WO ₄) ₂		La _{1.02(3)} Na _{0.98(3)} (WO ₄) ₂

^a Para definir una referencia de intensidad adecuada, la intensidad del fondo F se ha estimado como el valor medio de la intensidad de varias reflexiones $00l$ con $l \neq 2n$ prohibidas en los tres grupos espaciales considerados.

Tabla 9.2. Tipos de entorno derivados de las distribuciones catiónicas de Na^+ y La^{3+} alrededor de una posición de simetría S_4 . FO es el factor de ocupación efectivo descrito en el texto.

Nº	Na:La	Na	La	E	Multiplicidad del entorno	FO 2b 2d
1	0 : 4	-	1-2-3-4	1	x1	x0.2405 x0.2405
2	1 : 3	1	2-3-4	2	x4	x0.2128 x0.2828
3	1 : 3	2	1-3-4	2		
4	1 : 3	3	1-2-4	2		
5	1 : 3	4	1-2-3	2		
6	2 : 2	1-2	3-4	3	x2	x0.1850 x0.3250
11	2 : 2	3-4	1-2	3	x4	x0.1850 x0.3250
7	2 : 2	1-3	2-4	4		
8	2 : 2	1-4	2-3	4		
9	2 : 2	2-3	1-4	4		
10	2 : 2	2-4	1-3	4	x4	x0.1573 x0.3673
12	3 : 1	1-2-3	4	5		
13	3 : 1	1-2-4	3	5		
14	3 : 1	1-3-4	2	5		
15	3 : 1	2-3-4	1	5	x1	x0.1295 x0.4095
16	4 : 0	1-2-3-4	-	6		

Se han calculado con SOMPLUS los parámetros del campo del cristal, B_q^k y S_q^k , y las fuerzas totales S_k , para Nd^{3+} en el cristal $\text{NaLa}(\text{WO}_4)_2$. La Tabla 9.3 recoge los resultados. Las columnas señaladas en gris corresponden a distribuciones catiónicas que mantienen la simetría S_4 .

Se observa que para una misma posición cristalográfica, $2b$ o $2d$, la introducción de los cationes de la segunda esfera de coordinación sólo afecta de forma apreciable a los parámetros del campo del cristal de orden 2 mientras que los restantes parámetros adoptan valores muy próximos. Esta observación coincide con la literatura previa, que describe una particular sensibilidad de B_0^2 (S_2) a la magnitud de las interacciones electrostáticas, es decir, que pequeñas variaciones en la distancia metal-ligando inducen modificaciones apreciables en el valor de ese parámetro.⁸ Por el contrario, cuando se comparan entre sí las magnitudes de los parámetros para los sitios $2b$ y $2d$, los de orden 2 resultan ser similares, puesto que los entornos lo son, en tanto que los de orden 4 y 6 son más fuertes en $2b$, esto es, el campo del cristal es siempre más intenso en las posiciones $2b$ que en las posiciones $2d$.

⁸ J. Hölsä. *Acta Chem. Scand.* **45**, 583 (1991)

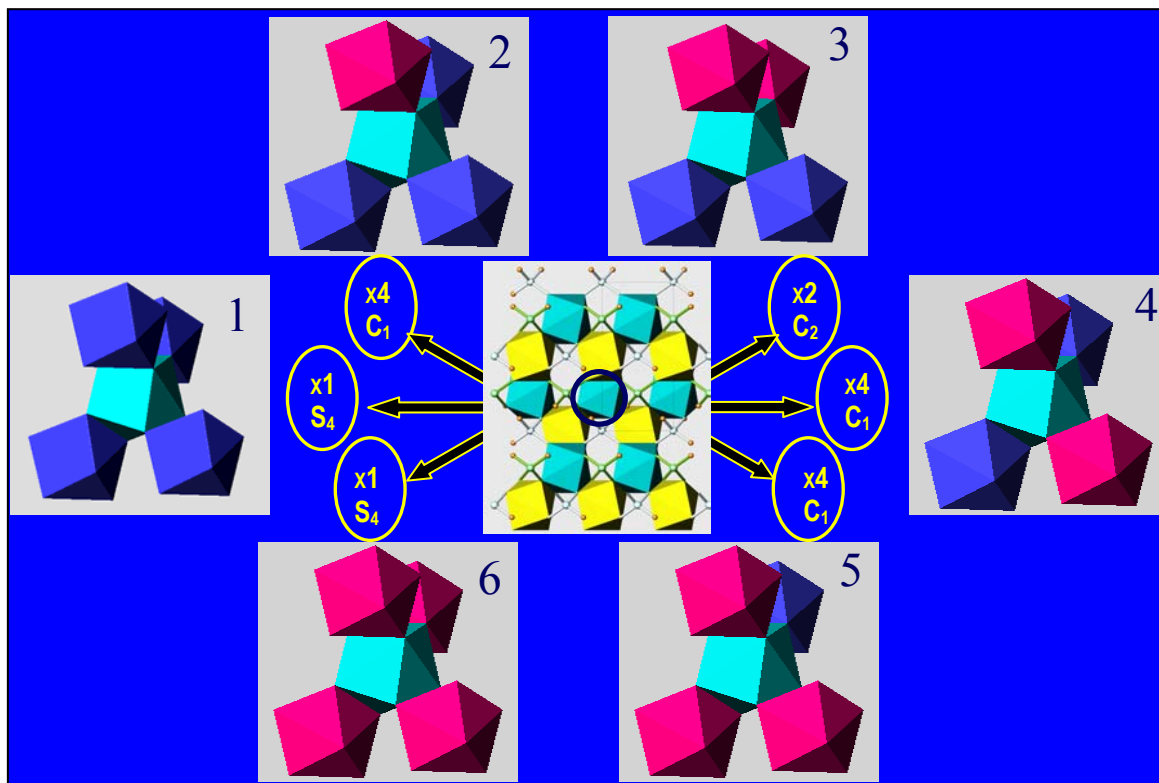


Figura 9.1 Tipos de entornos E (1-6) derivados de las distribuciones catiónicas de Na^+ y La^{3+} alrededor de posiciones $2d$. Los poliedros en azul representan NaO_8 , y los rojos LaO_8

Utilizando los parámetros de la Tabla 9.3 se han simulado con IMAGE⁹ los diagramas de niveles de energía para Nd^{3+} correspondientes al potencial del campo del cristal con cada uno de los entornos E indicados.

La Figura 9.2 consiste en una representación de la posición en energía de los niveles Stark de algunos multipletes $^{2S+1}L_J$ de Nd^{3+} hasta $^2P_{1/2}$, para los diferentes entornos E, es decir, que en cada caso se muestra el desplazamiento relativo de 12 niveles de energía equivalentes.

⁹ P. Porcher, *Fortran routines REEL and IMAGE for simulation of d^N and f^N configurations involving real and complex crystal field parameters* (no publicado), Paris, 1989.

Tabla 9.3. Parámetros del campo del cristal de Nd^{3+} en $\text{NaLa}(\text{WO}_4)_2$ considerando los diferentes entornos locales, E=1-6, en la segunda esfera de coordinación 2ªEC. La integral de solapamiento ρ entre orbitales del Nd^{3+} y los del oxígeno es 0.06. Las cargas efectivas utilizadas son 0.6 para Na, 1.0 para La; y -1.0 para el oxígeno.

2ª EC							B_q^k	2ª EC					
Tipo de entorno E								Tipo de entorno E					
	1	2	3	4	5	6		1	2	3	4	5	6
B_0^2	593	615	624	624	633	641	B_0^2	471	484	487	487	497	504
B_2^2	-	-7	15	15	6		B_2^2	-	-7	-14	<1	-6	-
B_0^4	-777	-762	-765	-765	-767	-783	B_0^4	-744	-747	-748	-748	-750	-752
B_2^4	-	3	4	<1	3		B_2^4	-	-3	-4	<1	-3	-
S_2^4	-	1	2	<1	1		S_2^4	-	-1	-2	<1	-1	-
B_4^4	±787	±784	±784	±784	±784	±783	B_4^4	±792	±792	±792	±792	±791	±791
S_4^4	-	-2	-2	<1	<1		S_4^4	-	<1	<1	<1	-1	-
B_0^6	-304	-300	-300	-300	-301	-301	B_0^6	-221	-221	-222	-222	-222	-222
B_2^6	-	<1	1	<1	<1	-	B_2^6	-	<1	-1	<1	<1	-
S_2^6	-	<1	<1	<1	<1	-	S_2^6	-	<1	<1	<1	<1	-
B_4^6	±867	±871	±871	±871	±870	±870	B_4^6	±849	±848	±848	±848	±850	±847
S_4^6	±245	±242	±242	±242	±243	±243	S_4^6	±242	±243	±243	±243	±244	±244
B_6^6	-	<1	<1	<1	<1	-	B_6^6	-	<1	<1	<1	<1	-
S_6^6	-	<1	<1	<1	<1	-	S_6^6	-	<1	<1	<1	<1	-
S^2	241	250	254	254	257	261	S^2	193	197	200	200	204	207
S^4	409	408	408	408	409	409	S^4	411	412	412	412	412	412
S^6	331	331	331	331	331	331	S^6	323	322	322	322	323	322
S^T	334	336	337	337	338	339	S^T	322	323	323	323	324	325

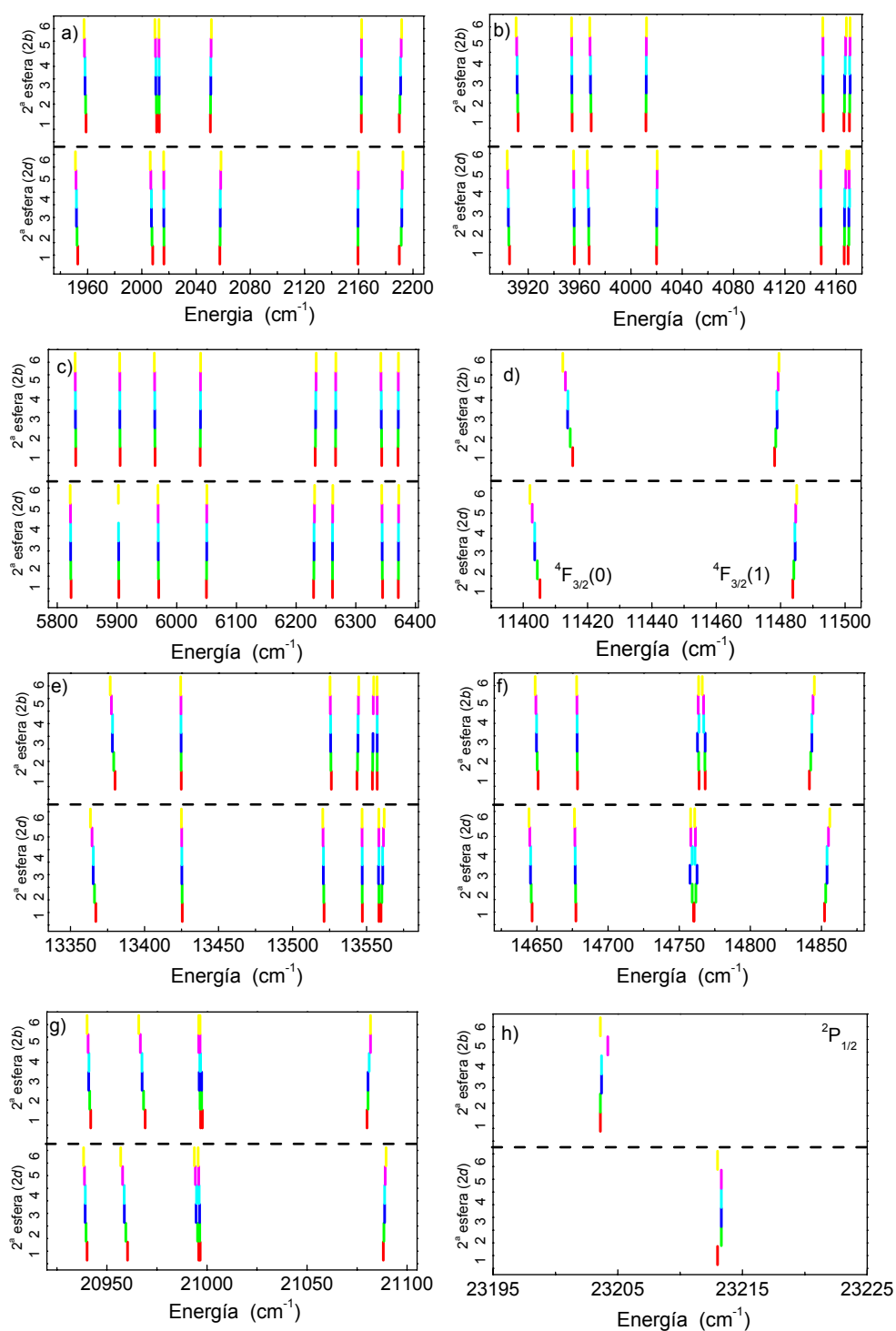


Figura 9.2. Posiciones calculadas de los niveles de energía de algunos multipletes $^{2S+1}L_J$ seleccionados de Nd^{3+} en $\text{NaLa}(\text{WO}_4)_2$ en los diferentes entornos E que pueden definirse alrededor de cada posición cristalográfica independiente: a) $^4I_{11/2}$, b) $^4I_{13/2}$, c) $^4I_{15/2}$, d) $^4F_{3/2}$, e) $^4F_{7/2} + ^4S_{3/2}$, f) $^4F_{9/2}$, g) $^2G_{9/2}$ y h) $^2P_{1/2}$.

La Figura 9.2 inicialmente revela que para cada uno de los sitios de Nd^{3+} el desplazamiento relativo de energía de mismo nivel Stark es muy poco apreciable en los seis entornos diferentes. La influencia de esta segunda esfera de coordinación de cationes sobre el ancho de banda puede ponerse de manifiesto asignando a la contribución de cada entorno un perfil de línea representado por una gaussiana centrada en la energía del nivel determinada con IMAGE y una anchura característica que representa el ensanchamiento inhomogéneo de ese sitio. Se ha asignado un ensanchamiento inhomogéneo a cada una de las gaussianas de 6 cm^{-1} , semejante al que se observa en los cristales ordenados monoclinicos $\text{KGd}(\text{WO}_4)_2$. La comparación de estos perfiles con el perfil de línea experimental permite evaluar el ensanchamiento inhomogéneo de los entornos, en la hipótesis de que este ensanchamiento es independiente del entorno considerado.

Para realizar este cálculo, cada entorno se ha pesado por su multiplicidad y el factor de ocupación efectivo dado en la Tabla 9.2. El factor de ocupación efectivo FO se ha calculado como promedio de los factores de los iones Na^+ o La^{3+} implicados en el entorno:

$$\text{FO}_{2b} = \left[\frac{\text{N}^\circ \text{La}_{2d} \times \text{fo}_{\text{La}-2d} + \text{N}^\circ \text{Na}_{2d} \times \text{fo}_{\text{Na}-2d}}{4} \right] \times \text{fo}_{2b}$$

$$\text{FO}_{2d} = \left[\frac{\text{N}^\circ \text{La}_{2b} \times \text{fo}_{\text{La}-2b} + \text{N}^\circ \text{Na}_{2b} \times \text{fo}_{\text{Na}-2b}}{4} \right] \times \text{fo}_{2d}$$

La Figura 9.3 muestra los resultados para el multiplete $^4\text{F}_{3/2}$ de Nd^{3+} . Se han representado en el mismo color los perfiles correspondientes a los entornos de un mismo sitio. La simulación se ajusta de forma notable a los espectros de excitación a 6 K con los que se llegó a discriminar la contribución asociada a cada uno de los dos sitios de Nd^{3+} en el ancho de banda del espectro de absorción óptica, véase la Figura correspondiente en el Capítulo 5. Sin embargo, dado que los entornos de la segunda esfera de coordinación alrededor de un mismo sitio de Nd^{3+} proporcionan esquemas de niveles de energía muy poco diferenciados, la simulación anterior es prácticamente equivalente a la consideración inicial de la primera esfera de coordinación.

El dicroísmo de las transiciones ópticas y el análisis de los parámetros del campo del cristal realizado en el Capítulo 5, indican que la simetría local S_4 sigue

siendo válida para Nd^{3+} en $\text{NaLa}(\text{WO}_4)_2$, aunque las reglas de selección no se cumplen de manera estricta, sino que se observa una cierta intensidad en ciertas transiciones que con una configuración de polarización determinada se presumen prohibidas. La sensibilidad de las propiedades ópticas a las reglas de polarización puede explicarse cualitativamente desde el modelo de entornos anteriormente propuesto. De manera estricta, si consideramos la segunda esfera de coordinación la mayor parte de los entornos presenta simetría local bien C_2 o C_1 . No obstante, el examen de los datos que se presentan en la Tabla 9.2 indica que, a pesar de las diferencias respecto a S_4 , las situaciones con simetría C_2 o C_1 constituyen una distorsión muy poco acentuada con relación a la simetría puntual ideal.

Conviene ahora señalar que los cristales aquí considerados no presentan las evidentes transformaciones de fase, transformaciones polimórficas, que han sido observadas por ejemplo en los dobles volframatos de potasio monoclinicos. Sin embargo la estructura tetragonal tipo *scheelita* a alta temperatura presenta una cierta transformación en un amplio rango de temperaturas, 500-680 °C, tal como se puso de manifiesto en la Figura 2.1 correspondiente al ciclo de calentamiento/enfriamiento de este cristal $\text{NaLa}(\text{WO}_4)_2$. Los trabajos de los cristalógrafos rusos mencionados en la Introducción señalan que esta transformación está relacionada con una deformación monoclinica en el plano cristalino *ab*, -si bien hasta la fecha no existe una caracterización detallada de la misma-, pero cuya existencia se pone de manifiesto por la presencia de ciertas maclas en los patrones de difracción Laue. Probablemente el ensanchamiento de las bandas estaría también relacionado, en cierta medida, con la coexistencia de diversos grados de distorsión de la celda cristalina dentro del volumen de la muestra.

Aunque la hipótesis anterior parece razonable, tampoco puede descartarse la posibilidad de que los entornos catiónicos de la segunda esfera de coordinación modifiquen las posiciones de los oxígenos de la primera esfera. Esto es, la distribución de oxígenos sería sensible al enlace con Na^+ o La^{3+} . Los resultados de difracción de rayos X proporcionan posiciones promedio en la red cristalina y por tanto no pueden ser utilizados para el cálculo de las distancias y geometrías de estos entornos.

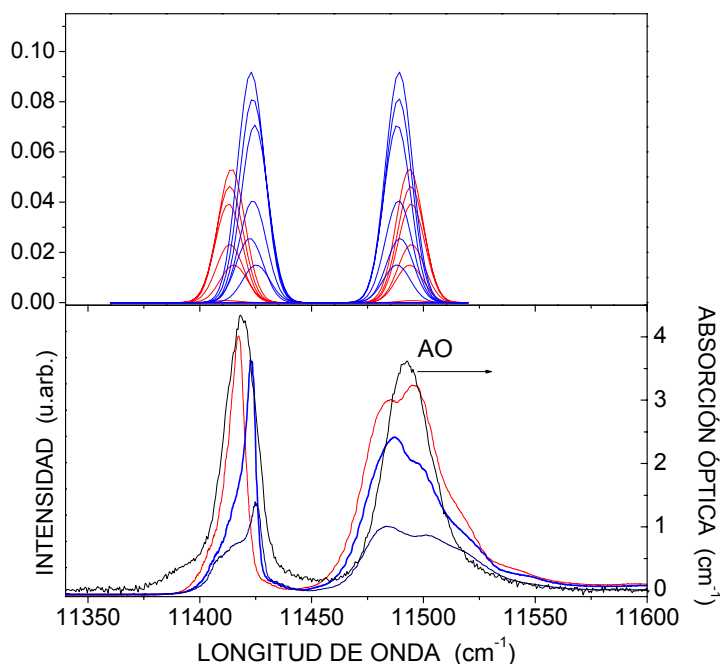


Figura 9.3. Perfiles de banda simulados (arriba) y experimentales de la absorción óptica y excitación de la fotoluminiscencia (abajo) del multiplete $^4F_{3/2}$ de Nd^{3+} en $NaLa(WO_4)_2$. Las gaussianas correspondientes a los entornos catiónicos se han dibujado en rojo, los asociados con el sitio $2b$, y en azul para los de $2d$.

Potenciales *composites* láser $NaT_{1-x}Yb_x(WO_4)_2/NaT(WO_4)_2$ preparados por crecimiento epitaxial: Estrategia en el ajuste de los parámetros de red

Un punto clave en la preparación de estructuras o *composites* con capas epitaxiales láser, para su implementación en diseños de láser de disco y de láser en configuración de guía de ondas, es la elección de un sustrato adecuado. La eficiencia láser de estos sistemas está fuertemente influida por la presencia de defectos originados en la intercara lámina/sustrato, que se propagan en la lámina durante el crecimiento, dando lugar a la dispersión de la luz. Cuando se prepara este tipo de sistemas láser mediante el método de epitaxia en fase líquida (*Liquid Phase Epitaxy* LPE), la lámina dopada con el ión activo láser, el Yb^{3+} en el caso que nos ocupa, se crece sobre un sustrato ópticamente inerte con la misma estructura cristalina. Para crecer la lámina libre de defectos el desajuste entre sus parámetros de red y los del sustrato habrá de ser mínimo. Los párrafos siguientes desarrollarán la estrategia que se propone para minimizar o incluso anular este desajuste, como aproximación a la fabricación de *composites* con ajuste de red.

En principio, los cristales $\text{NaT}(\text{WO}_4)_2$ con $T = \text{Y}^{3+}$ o Lu^{3+} serían los sustratos más prometedores para crecer láminas láser de esos mismos cristales dopados con Yb^{3+} , $\text{NaT}_{1-x}\text{Yb}_x(\text{WO}_4)_2$, debido a la mayor similitud entre los tamaños de los radios iónicos, 1.019, 0.977 y 0.985 Å, para Y^{3+} , Lu^{3+} e Yb^{3+} , respectivamente.¹⁰ El primero de ellos, $T = \text{Y}^{3+}$ se crece por el método Czochralski, mientras que el segundo con Lu^{3+} lo hace a partir una solución fundida con un flujo TSSG. Pero con independencia del método que se emplee para crecer el sustrato, el crecimiento de la capa cristalina activa láser $\text{NaT}_{1-x}\text{Yb}_x(\text{WO}_4)_2$ mediante LPE requerirá la utilización de un fundido a temperatura elevada, típicamente ≈ 1200 K. En la etapa de crecimiento se podrán generar defectos lineales (dislocaciones) para acomodar la diferencia de los parámetros entre red de capa láser y el sustrato. Otros defectos se pueden crear en el proceso de enfriamiento hasta temperatura ambiente, debido a la disminución de las tensiones asociadas a las diferentes propiedades térmicas de la capa láser y el sustrato cristalino.

Cuando se analizan los resultados incluidos en las anteriores Figuras 3.6 y 3.7 y los de la Tabla 3.11, parece claro que mientras que la incorporación de Yb^{3+} supone muy poca variación en los coeficientes de expansión térmica según el eje a , α_1 , tanto en el cristal con $T = \text{Y}^{3+}$ como en el de Lu^{3+} , esta variación es más importante en la dirección de c , tal como se manifiesta en los coeficientes α_3 . De hecho, si el dopado con Yb^{3+} prácticamente no altera α_3 con respecto al cristal puro $\text{NaLu}(\text{WO}_4)_2$, incluso hasta la sustitución $x = 0.5$, lo hace de forma más apreciable en el cristal $\text{NaY}(\text{WO}_4)_2$. De estos datos cabe esperar que la menor densidad de defectos, y por tanto la menor dispersión de la luz en la interfase capa láser/sustrato ópticamente inerte, se produzca en los *composites* $\text{NaLu}_{1-x}\text{Yb}_x(\text{WO}_4)_2/\text{NaLu}(\text{WO}_4)_2$. Hay que tener en cuenta, sin embargo, que α_1 y α_3 se han calculado como valores promedio para un rango de temperaturas superiores a 590 K, por lo que convendrá inspeccionar con más detalle la comparación de la evolución con la temperatura T de los parámetros de red de sustrato y lámina dopada.

Si en un *composite* $\text{NaT}_{1-x}\text{Yb}_x(\text{WO}_4)_2/\text{NaT}(\text{WO}_4)_2$ se define el desajuste entre las redes de la capa dopada en Yb^{3+} y el sustrato como

$$\Delta = |p_L - p_S|/p_S$$

con p_L y p_S los parámetros de red de la capa láser y del sustrato inerte, respectivamente, a partir de datos de las Tablas 3.9 y 3.10 se podrá calcular este

¹⁰ R.D. Shannon, *Acta Cryst. A* **32**, 751 (1976).

desajuste a una temperatura específica desde la ambiente hasta 973 K para $T = Y^{3+}$ o Lu^{3+} .

Dado que se trata de cristales con simetría tetragonal, si escogemos para el crecimiento epitaxial de la capa láser el plano perpendicular al eje c del cristal sustrato $NaT(WO_4)_2$, estaremos evitando la anisotropía en dicho plano, así que vamos a considerar inicialmente el desajuste para el parámetro de celda unidad a , Δ_a . La comparación de la evolución con T de Δ_a para diferentes *composites* $NaT_{1-x}Yb_x(WO_4)_2/NaT(WO_4)_2$, con un mismo nivel de dopado en Yb^{3+} , dará una indicación de la estabilidad relativa durante estos procesos térmicos. A partir de los datos de los cristales con $x = 0.1$ (recordemos que se trata de la composición de los cristales en los que se ha optimizado la emisión láser), resultan ser los *composites* $NaLu_{0.9}Yb_{0.1}(WO_4)_2/NaLu(WO_4)_2$, los que presentan un desajuste menor que cualquier otra combinación de dobles volfratos tetragonales de Na, en todo el rango de temperatura, esto es desde la temperatura de crecimiento hasta temperatura ambiente, 303 K. Incluso en comparación con los *composites* más cercanos en tamaño, los $NaY_{0.9}Yb_{0.1}(WO_4)_2/NaY(WO_4)_2$, su Δ_a es unas 2.5 veces inferior, véase la Figura 9.4.

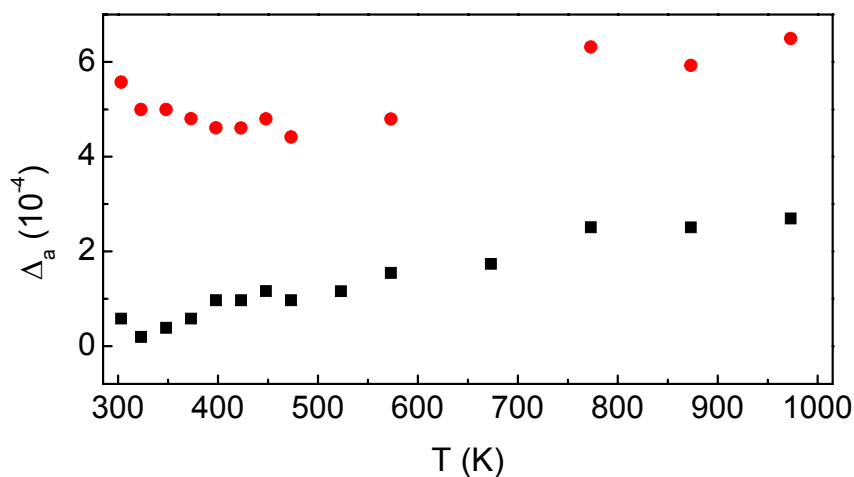


Figura 9.4. Desajuste Δ_a entre el parámetro de celda unidad a de la capa dopada con Yb^{3+} y el sustrato ópticamente inerte: ■ $NaLu_{0.9}Yb_{0.1}(WO_4)_2/NaLu(WO_4)_2$, ● $NaY_{0.9}Yb_{0.1}(WO_4)_2/NaY(WO_4)_2$.

Pero aunque pequeño, el desajuste entre los parámetros de red derivado de la incorporación de Yb^{3+} en la capa láser del *composite* $NaLu_{0.9}Yb_{0.1}(WO_4)_2/NaLu(WO_4)_2$ no es cero, y sería deseable eliminarlo. Ya que los parámetros de red aumentan linealmente con el dopado con Yb^{3+} puede pensarse en una

variación lineal similar en el sustrato mediante la mezcla de Lu^{3+} y otro catión $\text{T}^{3+} = \text{Y}^{3+}$, Gd^{3+} o La^{3+} , que en todos los casos conduce a sustratos ópticamente inertes. Esta variación lineal de los parámetros de red se ha confirmado con muestras policristalinas. Los parámetros de red para las tres series $\text{NaLu}_{1-x}\text{T}_x(\text{WO}_4)_2$, $\text{T} = \text{La}^{3+}$ ($x = 0.03, 0.06, 0.10, 0.15$), Gd^{3+} o Y^{3+} ($x = 0.05, 0.10, 0.15, 0.20, 0.25$) se presentan en la Tabla 9.4, y la Figura 9.5(a) muestra la evolución de los parámetros a en $\text{NaLu}_{1-x}\text{T}_x(\text{WO}_4)_2$, $\text{T} = \text{Y}^{3+}$, Gd^{3+} o La^{3+} , así como en los dopados $\text{Yb-NaLu}(\text{WO}_4)_2$, en función del contenido en Lu. Estas gráficas proporcionan un método para la determinación visual de la composición de un sustrato para que presente $\Delta_a = 0$ con respecto a una capa láser con una concentración determinada de Yb^{3+} . Por ejemplo, para una capa $\text{NaLu}_{0.5}\text{Yb}_{0.5}(\text{WO}_4)_2$, con, $a = 5.1715 \text{ \AA}$, un sustrato adecuado sería cualquier $\text{NaLu}_{1-x}\text{T}_x(\text{WO}_4)_2$ con $\text{T}_x = \text{Y}_{0.06}$, $\text{Gd}_{0.027}$ or $\text{La}_{0.011}$, véase la Figura 9.5(a)

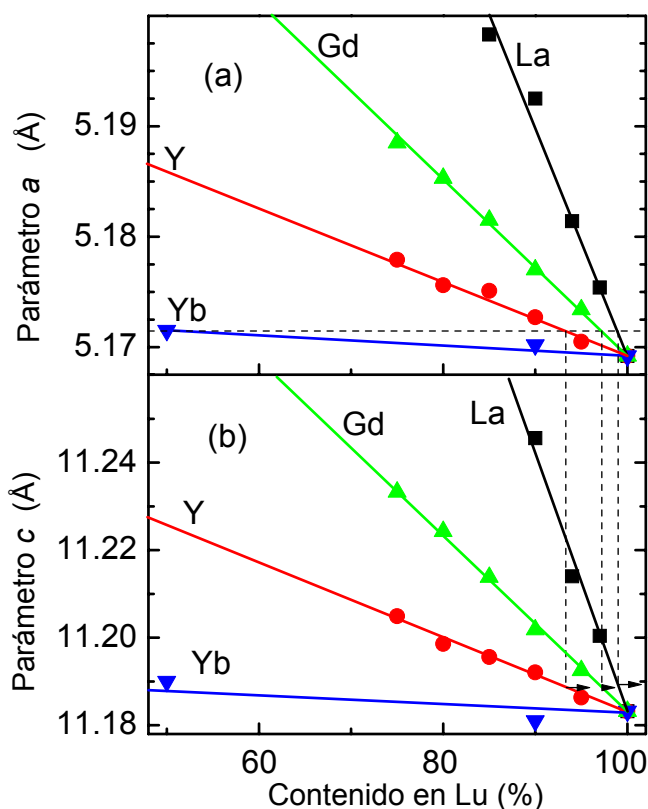


Figura 9.5 Evolución de los parámetros de red a (arriba) y c (abajo) para $\text{NaLu}_{1-x}\text{T}_x(\text{WO}_4)_2$, $\text{T} = \text{La}^{3+}$, Gd^{3+} , Y^{3+} , e Yb^{3+} . Las líneas de puntos indican el método gráfico para el cálculo de la composición de los sustratos con parámetros de red ajustados a los de la capa láser en el *composite*.

Un *composite* de un doble volframato tetragonal con la capa activa láser crecida sobre un sustrato cortado perpendicularmente al eje c con $\Delta_a = 0$ sería muy adecuado para producir una estructura láser de guía de onda, y permitiría la selección de las configuraciones σ y π en la excitación. Sin embargo, si este *composite* se utilizase en la geometría de un láser de disco, la dirección de bombeo sería cercana al eje c , y por tanto la excitación correspondería a un espectro α ($\approx \sigma$). Tal como se ha visto en el Capítulo 6, en el caso particular de $\text{NaLu}_{1-x}\text{Yb}_x(\text{WO}_4)_2$ las secciones eficaces de ganancia láser σ y π , así como las propiedades de sintonía láser, son muy similares,¹¹ pero en los otros cristales $\text{NaT}_{1-x}\text{Yb}_x(\text{WO}_4)_2$ el comportamiento láser es superior en la configuración π .^{12,13,14} Para optimizar la última configuración se requerirían *composites* con el cristal del sustrato cortado perpendicular al eje a . Examinemos ahora la relación entre los desajustes en ambos parámetros.

Para un determinado contenido de Yb^{3+} en la capa láser, después de escoger las composiciones del sustrato con $\Delta_a = 0$, los desajustes Δ_c en el parámetro c pueden obtenerse con la ayuda del método gráfico señalado en la Figura 9.5(b). Considerando contenidos de Yb^{3+} en la capa láser de $x \approx 0.1$,^{12,13,14} el desajuste Δ_c con el sustrato $\text{NaLu}(\text{WO}_4)_2$ es 6.5×10^{-5} , y con sustratos $\text{NaLu}_{1-x}\text{T}_x(\text{WO}_4)_2$ Δ_c pasa a ser 7.0×10^{-5} , 4.9×10^{-5} y 3.6×10^{-5} con $\text{T} = \text{La}^{3+}$, Gd^{3+} e Y^{3+} , respectivamente. Por tanto, de forma simultánea al $\Delta_a = 0$, el menor Δ_c lo proporcionan los *composites* $\text{NaLu}_{1-x}\text{Yb}_x(\text{WO}_4)_2/\text{NaLu}_{1-x}\text{Y}_x(\text{WO}_4)_2$.

¹¹ A. García-Cortés, X. Han, J. M. Cano-Torres, C. Cascales, C. Zaldo, X. Mateos, V. Petrov and F. J. Valle, *J. Appl. Phys.* **101**, 063110 (2007)

¹² A. García-Cortés, J. M. Cano-Torres, M. D. Serrano, C. Cascales, C. Zaldo, S. Rivier, X. Mateos, U. Griebner and V. Petrov, *IEEE J. Quant. Electron.* **43**, 758 (2007).

¹³ J. Liu, J.M. Cano Torres, C. Cascales, F. Esteban Betegón, M.D. Serrano, V. Volkov, C. Zaldo, M. Rico, U. Griebner and V. Petrov, *Phys. Status Solidi (a) Rapid Res. Lett.* **202**, R29 (2005).

¹⁴ Cascales C., Serrano M. D., Esteban-Betegón F., Zaldo C., Peters R., Petermann K., Huber G., Ackermann L., Rytz D., Dupré C., Rico M., Liu J., Griebner U. and Petrov V., *Phys. Rev. B* **74**, 174114. (2006).

Tabla 9.4. Parámetros de celda unidad de los dobles volfratos tetragonales

$\text{NaLu}_{1-x}\text{T}_x(\text{WO}_4)_2$, $\text{T} = \text{La}^{3+}, \text{Y}^{3+}, \text{Gd}^{3+}$

La			Gd			Y		
x	a (Å)	c (Å)	x	a (Å)	c (Å)	x	a (Å)	c (Å)
1 ^a	5.3575(7)	11.6714(21)	1 ^b	5.2440(5)	11.3794(14)	1 ^c	5.2014(4)	11.2740(12)
0.15	5.1983	11.2715	0.25	5.1885	11.2333	0.25	5.1779	11.2049
0.10	5.1925	11.2456	0.20	5.1853	11.2243	0.20	5.1756	11.1986
0.06	5.1814	11.2140	0.15	5.1815	11.2138	0.15	5.1751	11.1956
0.03	5.1754	11.2004	0.10	5.1770	11.2018	0.10	5.1727	11.1921
0 ^d	5.1692(3)	11.1832(15)	0.05	5.1734	11.1925	0.05	5.1705	11.1863
			0 ^b	5.1692(3)	11.1832(15)	0 ^b	5.1692(3)	11.1832(15)

^a Datos de difracción de rayos X de monocristal, véase Tabla 3.2.

^b Datos de difracción de rayos X de monocristal, véase la Tabla en el Anexo.

^c Datos de difracción de rayos X de monocristal, véase Tabla 3.3

^d Datos de difracción de rayos X de monocristal, véase Tabla 3.4

Para los restantes compuestos los errores estimados son ± 0.0005 Å y ± 0.0009 Å en a y c respectivamente.

Sin embargo, los anteriores sustratos basados en Lu^{3+} sólo pueden crecerse por procedimientos de TSSG. Si se busca la optimización del procedimiento de preparación a través de una mayor rapidez en el mismo, y se decide considerar aquellos sustratos que puedan crecerse por el método Czochralski, inicialmente habrá que descartar $\text{NaY}(\text{WO}_4)_2$, pero utilizando la anterior aproximación se llega a la conclusión de que $\text{NaGd}_{0.845}\text{Y}_{0.155}(\text{WO}_4)_2$ sería la composición de un sustrato ajustado en a para crecer una lámina láser $\text{NaGd}_{0.9}\text{Yb}_{0.1}(\text{WO}_4)_2$, y $\text{NaLa}_{0.886}\text{Y}_{0.114}(\text{WO}_4)_2$ y $\text{NaLa}_{0.844}\text{Gd}_{0.156}(\text{WO}_4)_2$ serían las adecuadas para una lámina láser $\text{NaLa}_{0.9}\text{Yb}_{0.1}(\text{WO}_4)_2$ véase la Figura 9.6.

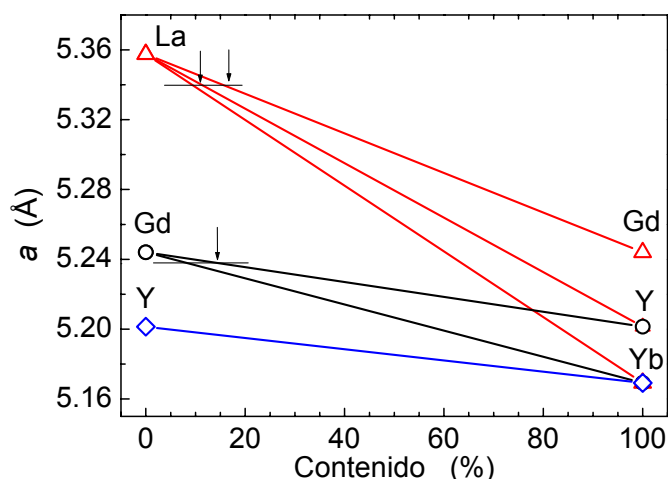


Figura 9.6. Relaciones entre los parámetros de red de capas láser dopadas en Yb^{3+} y sustratos cristalinos crecidos por Czochralski. Las líneas horizontales indican el método gráfico para el cálculo de la composición de los sustratos con parámetros de red a ajustados a los de la capa láser con Yb^{3+} en el *composite*.

Parámetros espectroscópicos y su relación con las características estructurales de la matriz cristalina

Las características del funcionamiento de los láseres de estado sólido basados en Yb^{3+} como sistemas de casi-tres niveles están notablemente condicionadas por la configuración electrónica de este catión en el cristal que se considere, de forma que la reducción del umbral de la potencia de bombeo requiere desdoblamientos grandes del multiplete fundamental $^2\text{F}_{7/2}$. Como la distribución de los niveles de energía de Yb^{3+} es consecuencia del potencial del campo del cristal en el sitio que ocupa en el cristal, la relación entre las características de la emisión láser y la estructura cristalina se hace muy estrecha. En este sentido, vamos a examinar algunos de los datos que se han presentado anteriormente.

Tal como cabía esperar, el Yb^{3+} en los cristales $\text{NaT}(\text{WO}_4)_2$ está sometido a un campo del cristal más intenso, que produce un mayor desdoblamiento de los multipletes $^2\text{F}_{7/2}$ y $^2\text{F}_{5/2}$, conforme el tamaño del radio iónico del catión T^{3+} al que sustituye es menor, esto es al disminuir el volumen de la celda unidad. Las Tablas 4.1 y 5.4 registran los niveles de energía de Yb^{3+} que se han determinado experimentalmente a 6 K, en cada caso, y en la Figura 9.7(a) se ha representado el valor del desdoblamiento de $^2\text{F}_{7/2}$ observado, $\Delta^2\text{F}_{7/2}$, para las contribuciones de los sitios $2b$ y $2d$, en función del volumen de la celda unidad $\text{NaT}(\text{WO}_4)_2$. Puede

observarse que, en efecto, el desdoblamiento se hace sustancialmente mayor desde $T = \text{La}^{3+}$ a Lu^{3+} , pero el valor máximo no corresponde al cristal de menor volumen en la serie, $\text{NaLu}(\text{WO}_4)_2$, sino a $\text{NaY}(\text{WO}_4)_2$. Si alternativamente se examina la correlación existente con respecto a la distorsión de cada poliedro de coordinación $[\text{T}(\text{Yb})\text{O}_8]_{2b}$ y $[\text{T}(\text{Yb})\text{O}_8]_{2d}$, definiendo esta distorsión como $\Delta_d = 1/8 \sum (d_i - d_m/d_m)^2$, con d_i cada una de las distancias $\text{T}(\text{Yb})\text{-O}$ y d_m la distancia media, como propone Shannon,¹⁵ entonces el mayor desdoblamiento de $^2\text{F}_{7/2}$ responde a la mayor Δ_d de $[\text{Y}(\text{Yb})\text{O}_8]_{2d}$ en $\text{NaY}(\text{WO}_4)_2$, 2.447e^{-5} frente a 7.326e^{-6} para $[\text{Lu}(\text{Yb})\text{O}_8]_{2d}$. Recordemos que una de las conclusiones del Capítulo 4 fue que la menor potencia umbral de bombeo corresponde precisamente al sitio $2d$, y por tanto la secuencia de niveles Stark en $\text{NaY}(\text{WO}_4)_2$ es la que presenta la distribución de población más favorable, con en toda la serie de cristales, para la emisión láser.

La evolución de las secciones eficaces de absorción σ_{ABS} a temperatura ambiente, según los datos de la Tabla 6.1, con el volumen del cristal presenta el mismo tipo de discontinuidad, véase la Figura 9.7(b). Se ha representado σ_{ABS} en configuración π , que es la que proporciona sus valores máximos, y también en este caso el máximo en σ_{ABS} (al igual que σ_{EMI}) corresponde con claridad a $\text{NaY}(\text{WO}_4)_2$ frente a $\text{NaLu}(\text{WO}_4)_2$.

Para explicar el efecto anterior podría suponerse que la intensidad de las transiciones ópticas puede verse optimizada por un incremento de la hibridación de los orbitales $4f$ en la banda de valencia de la red para la combinación de Y^{3+} e Yb^{3+} como dopante, en comparación con la de Lu^{3+} e Yb^{3+} .¹⁶ La optimización también puede atribuirse al mecanismo propuesto por Wybourne¹⁷ para transiciones de naturaleza dipolar magnética DM, basado en la teoría de perturbaciones de cuarto orden. Según este modelo, en adición a la intensidad de la transición electrónica debido la interacción intra-configuración, -esto es la interacción espín-órbita y la mezcla de J vía las interacciones del potencial del campo del cristal,- una transición DM puede ganar intensidad a través de interacciones inter-configuracionales, esto es por la influencia de configuraciones excitadas. Desde este punto de vista, ya que los resultados del análisis del campo del cristal de Yb^{3+} en estos cristales indican que la transición $^2\text{F}_{7/2}(0) \rightarrow$

¹⁵ R.D. Shannon, P.S. Gummerman, J. Chenavas, *J. Am. Miner.* **60**, 714 (1975).

¹⁶ C. Maunier, J.L. Doualan, R. Moncorge, A. Speghini, M. Bettinelli, E. Cavalli, *J. Opt. Soc. Am. B* **19** 1794 (2002).

¹⁷ B.G. Wybourne, L. Smentek, A. Kedzioriski *Mol. Phys* **102** 1105 (2004).

$^2F_{5/2}(0')$ del Yb^{3+} es de naturaleza parcialmente DM, podríamos interpretar que el cristal de $NaY(WO_4)_2$ supone condiciones más favorables para el impacto que los estados excitados de Yb^{3+} tienen en la intensidad de sus transiciones electrónicas, que conduciría a secciones eficaces de absorción más altas. Adicionalmente, ha de tenerse en cuenta que $NaY(WO_4)_2$ presenta un grado de orden estructural mayor así como mayor anisotropía que $NaLu(WO_4)_2$, condiciones que favorecen máximos de secciones eficaces de absorción en una polarización específica.

La combinación de los máximos valores del desdoblamiento de $^2F_{7/2}$ y sección eficaz de absorción en $Yb-NaY(WO_4)_2$ hacen destacar a este cristal como el que ofrece mejores condiciones de partida, aparte de la propia calidad intrínseca del mismo, para la generación de emisión láser en la serie de los dobles volfratos desordenados $NaT(WO_4)_2$.

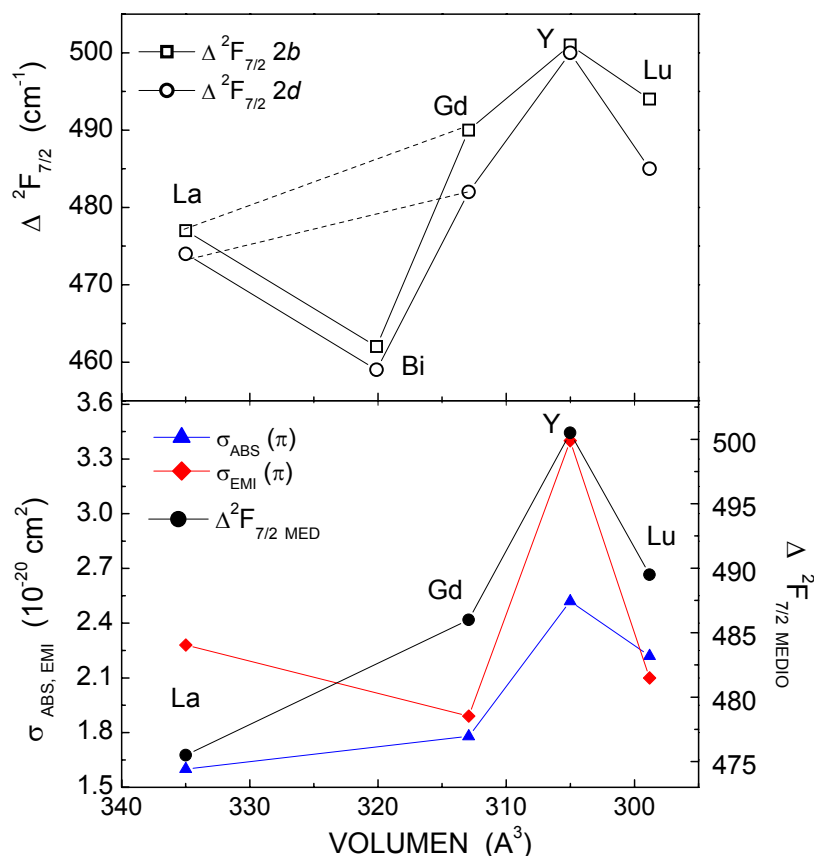


Figura 4. 11. a) Relación entre el desdoblamiento del multiplete $^2F_{7/2}$ de Yb^{3+} observado para los sitios 2b y 2d en los cristales $NaT(WO_4)_2$ y el volumen de estos cristales. b) Evolución de las secciones eficaces de absorción σ_{ABS} y emisión σ_{EMI} en polarización π con el volumen. Se ha superpuesto la variación del desdoblamiento de $^2F_{7/2}$ considerando los niveles Stark de un centro promedio de Yb^{3+} .

Situación actual de los cristales láser basados en Yb^{3+} con pulsos de femtosegundos

En la Introducción se indicaban los hitos alcanzados hasta el momento en la evolución de los láseres cristalinos LES dopados con Yb^{3+} , en el ámbito de la generación de pulsos láser de duración inferior a 100 fs, con bombeo con Ti-zafiro y con láseres de diodos, Figura iii. La Figura 9.8 incluye los resultados relativos a la familia de cristales tetragonales $\text{Yb-NaT}(\text{XO}_4)_2$. La incorporación en este grupo de los cristales con $\text{T} = \text{Y}^{3+}$, tanto el volframato como el molibdato, es muy relevante. De hecho, podría preverse la mejora de los anteriores resultados en cristales con calidad optimizada. En este sentido el mejor control de los procesos de crecimiento es un reto a solventar en desarrollos futuros.

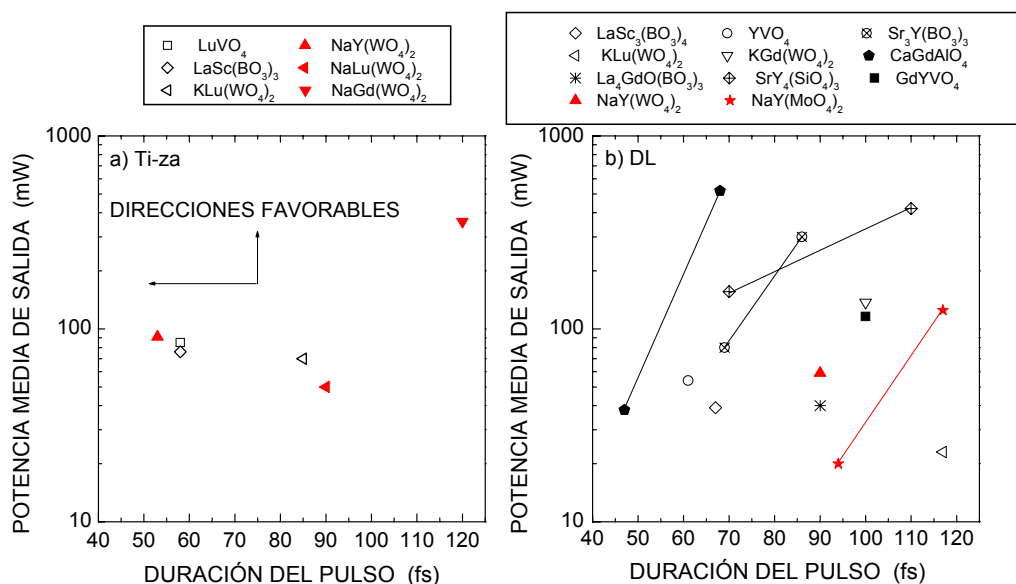


Figura 9.8 Resultados relativos a las potencias medias de salida frente a la duración del pulso en el régimen < 120 fs en láseres basados en Yb^{3+} donde se ha incluido la familia de cristales tetragonales $\text{Yb-NaT}(\text{XO}_4)_2$.

CONCLUSIONES

Las conclusiones más relevantes de este trabajo son:

- Los cristales $\text{NaT}(\text{WO}_4)_2$ con $T = \text{La}^{3+}$ e Y^{3+} , crecidos por el método Czochralski, son deficientes en Na^+ y W^{6+} . La menor temperatura de crecimiento necesaria en el método de flujo, y el aporte de los anteriores cationes desde el flujo utilizado explican la estequiometría de los cristales $\text{NaLu}(\text{WO}_4)_2$, puro y dopados en Yb^{3+} .
- Los resultados del refinamiento de los datos de difracción de rayos X concluyen que de los monocristales de $\text{NaT}(\text{WO}_4)_2$, $T = \text{La}^{3+}$, Y^{3+} y Lu^{3+} , puros y dopados con Yb^{3+} , presentan la estructura cristalina del grupo espacial no centrosimétrico $I\bar{4}$ (Nº 82), con Na^+ y $\text{T}^{3+}(\text{Yb}^{3+})$ compartiendo dos posiciones no equivalentes en la red, $2b$ y $2d$, ambas con simetría puntual S_4 . La distribución de estos cationes no corresponde a la estadística del 50% sobre cada sitio. Los cristales de $\text{NaLu}(\text{WO}_4)_2$ son estructuralmente más desordenados (con menor diferencia con respecto a la ocupación aleatoria) que los de $\text{NaY}(\text{WO}_4)$ y $\text{NaLa}(\text{WO}_4)_2$. Por otro lado, $\text{NaLa}(\text{WO}_4)_2$ presenta el mayor grado de distorsión con respecto a la simetría del grupo espacial centrosimétrico $I4_1/a$.
- La expansión térmica de los cristales $\text{NaT}(\text{WO}_4)_2$, $T = \text{Y}^{3+}$, Lu^{3+} , puros y dopados con Yb^{3+} es fuertemente anisotrópica, con coeficientes de expansión en la dirección del eje c del orden de dos veces los valores correspondientes según la dirección a . Esta anisotropía se minimiza en los cristales $\text{NaLu}_{1-x}\text{Yb}_x(\text{WO}_4)_2$, y los *composites* láser $\text{NaLu}_{1-x}\text{Yb}_x(\text{WO}_4)_2 / \text{NaLu}(\text{WO}_4)_2$ son los más estables en su evolución con la temperatura. La minimización del desajuste entre los parámetros

de red de la capa láser con Yb^{3+} y el sustrato se alcanza, en cualquier caso, controlando cuidadosamente la composición del sustrato ópticamente inerte.

- La interpretación de los espectros ópticos a 6 K mediante las simulaciones de los efectos del campo del cristal para los dos sitios con simetría S_4 ocupados por Yb^{3+} en los cristales $\text{NaT}(\text{WO}_4)_2$, $T = \text{La}^{3+}$, Gd^{3+} , Y^{3+} , Lu^{3+} y Bi^{3+} , y en $\text{NaY}(\text{MoO}_4)_2$, ha permitido determinar las secuencias individualizadas de los niveles Stark de Yb^{3+} en cada sitio del cristal, la contribución de ambos sitios en el ancho de las bandas espectroscópicas, y la naturaleza dipolar magnética de la transición $^2F_{7/2}(0) \leftrightarrow ^2F_{5/2}(0')$. Yb^{3+} presenta el mayor desdoblamiento del nivel fundamental $^2F_{7/2}$ en $\text{NaY}(\text{WO}_4)_2$, y en todos los cristales estudiados el sitio $2d$ proporciona condiciones más favorables para la emisión láser.
- La estructura de las bandas en los espectros ópticos a 6 K de Yb^{3+} y Nd^{3+} en $\text{NaLa}(\text{WO}_4)_2$ presenta la mejor resolución entre ambos tipos de centros ópticos, hecho que está relacionado con las características estructurales específicas de esta matriz. El análisis de la contribución de ambos sitios en el perfil de las bandas espectrales indica que $2b$ proporciona el potencial del campo del cristal más fuerte, con desdoblamientos mayores en los multipletes $^{2S+1}L_J$ de Yb^{3+} o Nd^{3+} en la secuencia de sus niveles Stark. El ensanchamiento inhomogéneo de las bandas espectrales es del mismo orden que el que determina la separación en energía de un mismo nivel electrónico del catión ópticamente activo en cada sitio $2b$ o $2d$.
- Las secciones eficaces de absorción σ_{ABS} y emisión σ_{EMI} a temperatura ambiente de Yb^{3+} en los cristales desordenados $\text{NaT}(\text{XO}_4)_2$ presentan valores más elevados en polarización π que en σ . En la polarización más favorable σ_{ABS} y σ_{EMI} evolucionan hacia valores más altos al disminuir el volumen de celda unidad del cristal $\text{Yb-NaT}(\text{XO}_4)_2$. Los máximos de σ_{ABS} y σ_{EMI} en la serie con $X=\text{W}^{6+}$ corresponden a Yb^{3+} en $\text{NaY}(\text{WO}_4)_2$, $2.52 \times 10^{-20} \text{ cm}^2$ ($\lambda=975 \text{ nm}$) y $3.4 \times 10^{-20} \text{ cm}^2$ ($\lambda=1000 \text{ nm}$), respectivamente. Los dobles molibdatos tienen σ_{ABS} máximas considerablemente más altas que los correspondientes dobles volframatos.

- Mediante bombeo de un láser de Ti-zafiro se ha obtenido emisión láser a temperatura ambiente con sintonía en un amplio rango de longitudes de onda en todos los cristales desordenados $\text{NaT}(\text{XO}_4)_2$ dopados con Yb^{3+} . La máxima eficiencia de la operación láser $\eta = 74.6 \%$ ($\lambda_L = 1026.9 \text{ nm}$) con potencia de salida $P_{\text{MAX}} = 450 \text{ mW}$ se obtuvo con $\text{Yb-NaY}(\text{WO}_4)_2$ ($[\text{Yb}] = 4.52 \times 10^{20} \text{ at.cm}^{-3}$). En este láser el rango de sintonía a nivel umbral $\Delta\lambda_U = 70 \text{ nm}$ (1003-1073 nm) y el ancho a media altura $\Delta\lambda_{\text{FWHM}} = 47 \text{ nm}$. Con $\text{Yb-NaY}(\text{MoO}_4)_2$ ($[\text{Yb}] = 2.36 \times 10^{20} \text{ at.cm}^{-3}$) la operación láser alcanzó una eficiencia $\eta = 63 \%$ ($\lambda_L = 1027.7 \text{ nm}$) con $P_{\text{MAX}} = 480 \text{ mW}$. Sus rangos de sintonía son $\Delta\lambda_U = 54 \text{ nm}$ (1005-1059 nm) y $\Delta\lambda_{\text{FWHM}} = 40 \text{ nm}$.
- **Los cristales desordenados $\text{Yb-NaT}(\text{XO}_4)_2$ operan como láseres en régimen de femtosegundos** mediante bloqueo pasivo de modos. Cuando el bombeo se realizó con el láser de Ti-zafiro se obtuvieron duraciones de pulso τ (FWHM del pulso sech^2) de 90 y 53 fs en $\text{NaLu}(\text{WO}_4)_2$ y $\text{NaLu}(\text{WO}_4)_2$, respectivamente, y de 91 fs en $\text{NaY}(\text{MoO}_4)_2$.
- **Los cristales desordenados $\text{Yb-NaT}(\text{XO}_4)_2$ operan como láseres en régimen de femtosegundos** mediante bloqueo pasivo de modos también **bajo bombeo de láseres de diodo semiconductor InGaAs**: en el anterior cristal $\text{Yb-NaY}(\text{WO}_4)_2$ se ha obtenido emisión láser ($\lambda_L = 1043 \text{ nm}$) con pulsos de $\tau = 90 \text{ fs}$ y potencia de salida $P_{\text{MAX}} = 59 \text{ mW}$.
- El cristal láser desordenado $\text{Nd-NaLa}(\text{WO}_4)_2$ presenta un umbral de dispersión Raman estimulada muy cercano al del cristal láser Raman $\alpha\text{-KY}(\text{WO}_4)_2$, $\approx 11.5 \text{ GW/cm}^2$ para pulsos de 1 ps de duración, y 2.9 GW/cm^2 para pulsos de 70 ps.
- Los cristales láser desordenados tetragonales $\text{NaT}(\text{XO}_4)_2$ $T = \text{La}^{3+}, \text{Gd}^{3+}, \text{Y}^{3+}, \text{Lu}^{3+}$, puros y dopados en $\text{Nd}^{3+}, \text{Yb}^{3+}$ o Tm^{3+} , tienen valores del índice de refracción no lineal n_2 similares a los indicados para los cristales monoclinicos $\text{KY}(\text{WO}_4)_2$ y $\text{KGd}(\text{WO}_4)_2$. El cristal $\text{NaBi}(\text{WO}_4)_2$ presenta un valor de n_2 mucho más elevado, asociado a la hiperpolarizabilidad asociada al par $6s^2$ no enlazado de Bi^{3+} .

- El cristal láser **Yb-Li₃Gd₃Ba₂(MoO₄)₈** crecido mediante fusión con flujo de Li₂W₂O₇, tiene la estructura monoclinica del grupo espacial *C2/c*, y desorden estructural asociado a la coexistencia de cationes Li⁺ y Gd³⁺(Yb³⁺) en un sitio 8f. Este cristal presenta un **defecto cuántico de la emisión láser** $(\lambda_L - \lambda_P)/\lambda_P = 0.7\%$ ($\lambda_L = 1003.8$ nm), que puede ser comparado muy favorablemente con el 0.6% obtenido en cristales monoclinicos KT(WO₄)₂ de espesor mucho más reducido, sometidos a enfriamiento.

